

MAGNETOMINERALOGISCHE UNTERSUCHUNGEN AN OZEANBASALTEN DES DSDP

Peter Eisenach

1979



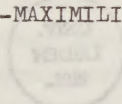
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551913_0070

DISSERTATIONS— UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

MAGNETOMINERALOGISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN OZEANBASALTEN
DES DSDP

INAUGURAL - DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DES FACHBEREICHES GEOWISSENSCHAFTEN
DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN



VORGELEGT VON
PETER EISENACH
MÜNCHEN 1978



1. Berichterstatter: Prof. Dr. D.D. Klemm

2. Berichterstatter: PD Dr. N. Petersen

3. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Schmidt

Tag der mündlichen Prüfung: 16. März 1979

V O R W O R T :

=====

Diese Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. D. D. Klemm (Institut für Allg. und Angew. Geologie, Abteilung Geochemie und Lagerstättenkunde der Ludwig-Maximilians-Universität), München, der stets ein offenes Ohr für die anstehenden Probleme hatte. Prof. Dr. K. Schmidt, der Leiter des Instituts, stellte einen Arbeitsplatz zur Verfügung. Priv. Doz. Dr. N. Petersen führte die Messungen der Curie-Temperaturen durch, half bei der Probenbeschaffung und war mir ein stets hilfsbereiter, dabei aber kritischer Diskussionspartner. Prof. Dr. G. Angenheister und die Herren der Gruppe Geomagnetik, Dr. J. Pohl, Dr. E. Schmidbauer, Priv. Doz. Dr. A. Schult und Prof. Dr. H. Soffel nahmen regen Anteil und trugen mit Kritik und Diskussion zum Gelingen dieser Arbeit bei. Die Einführung in die Messtechnik der Mikrosonde übernahm Priv. Doz. Dr. K. Weber-Diefenbach. Prof. L. Rinderer und Prof. W. O'Reilly stellten ihr Mikrosondenlabor zur Verfügung. Frau E. Weyrich präparierte die Anschliffe und Frau M. Werner übernahm mit unermüdlichem Eifer die umfangreichen photographischen Arbeiten.

Ihnen allen sei herzlichst für ihr entgegengebrachtes Interesse und ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit gedankt und nicht zuletzt meinen Kollegen, insbesondere Dr. R. Snethlage.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die dieses Projekt (Az.: Kl 126/38) mit finanziellen Mitteln gefördert hat, sei vielmals gedankt.

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
1.1 Die geschichtliche Entwicklung des Sea-Floor-Spreading Modelles	1
1.2 Die heutige Kenntnis aufgrund der Glomar Challenger Bohrungen	3
1.3 Die Träger der remanenten Magnetisierung in den Ozeanbasalten	4
2. Einführung	5
2.1 Alteration der ozeanischen Kruste	5
2.1.1 Hochtemperaturveränderung	9
2.1.2 Tieftemperaturveränderung	10
2.2 Problemstellung	12
2.3 Probenmaterial	12
3. Das System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	16
3.1 Mineralogie und Magnetik der Mischkristallreihen	16
3.1.1 Die $\text{FeTi}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{TiO}_5$ Serie	16
3.1.2 Die $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Serie	16
3.1.3 Die $\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ Serie	18
3.1.4 Die hypothetische $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ Serie	20
3.2 Die primäre Zusammensetzung der Fe-Ti-Oxide und deren Veränderung durch Oxidation	22
3.2.1 Die Beziehungen der Mischreihen zueinander	22
3.2.2 Die primäre Zusammensetzung der Fe-Ti-Oxide	25
3.2.3 Die Stabilität der Fe-Ti-Oxide	27
3.3 Die Oxidation	30
3.3.1 Hochtemperatur-Deuterische-Oxidation	30
3.3.2 Tieftemperaturoxidation	31

	<u>Seite</u>
4. Erzmikroskopie	32
4.1 Methode	32
4.2 Einzelminerale	33
4.2.1 Chromspinell	33
4.2.2 Sulfide	38
4.2.3 Ilmenit	43
4.2.4 Titanomagnetit	47
5. Analytische Untersuchungsmethoden	69
5.1 Mikrosonde	69
5.2 Bestimmung des Verhältnisses	
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	75
5.3 Separation der Titanomagnetite	75
5.4 Gitterkonstante der Titanomagnetite	75
5.5 Curie-Temperatur	76
6. Curie-Temperatur und einige Parameter der Ozeanbasalte	76
6.1 Curie-Temperatur und chemische Zusammensetzung der Titanomagnetite	76
6.1.1 Curie-Temperatur - Fe	77
6.1.2 " " - Mg	79
6.1.3 " " - Mn	80
6.1.4 " " - Fe/Ti+Al+Mg+Mn	82
6.2 " " - Alter der Ozeanbasalte	83
6.3 " " - Korngröße der Titanomagnetite	88
6.4 " " - Gitterkonstante der Titanomagnetite	89
7. Der Oxidationsmechanismus	94
7.1 Das Modell in der Literatur	94
7.2 Das Fe-Emigrationsmodell	96

	<u>Seite</u>
7.3 Oxidationsverhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ und Oxidationsparameter z	99
7.4 Curie-Temperatur und Oxidation im Gesamt- gestein	101
7.5 Curie-Temperatur und Oxidation der Titano- magnetite	104
7.6 Variation der Intensität der Magnetisierung aufgrund des Fe-Emigrationsmodelles	113
7.6.1 Fe-Emigration nur von B-Plätzen	122
7.6.2 Fe-Emigration von A- und B-Plätzen	124
8. Folgerungen aus dem Fe-Emigrationsmodell	127
8.1 Variation der Richtung der Magnetisierung bei der Tieftemperaturoxidation	127
8.2 Die magnetischen Quiet Zones	130
8.2.1 Lage und Alter der Quiet Zones	130
8.2.2 Hypothesen zur Entstehung der Quiet Zone	134
8.2.3 Interpretation der Quiet Zones durch das Fe-Emigrationsmodell	136
8.3 Lagerstättenkundliche Aspekte des Fe- Emigrationsmodelles	137
8.3.1 Betrag und mögliche Modelle der Fe-Frei- setzung	137
8.3.2 Wasser/Gesteinsverhältnis	141
8.3.2.1 " " zur Oxidation des Fe der Titanomagnetite	141
8.3.2.2 Wasser/Gesteinsverhältnis zur Lösung des auswanderungsfähigen Fe der Titanomagnetite	142
8.3.3 Bereiche maximaler Fe-Freisetzung	145
9. Zusammenfassung	148
Literaturverzeichnis	152
Lebenslauf	186

1. E I N L E I T U N G

=====

1.1 DIE GESCHICHTLICHE ENTWICKLUNG DES SEA FLOOR SPREADING MODELLS

Das Streifenmuster der erdmagnetischen Anomalien ist eine Erscheinung, die über sämtlichen Ozeanen beobachtet werden kann. Es stellt ein Abbild der magnetisierten, ozeanischen Kruste dar. Die Streifen des Anomalienmusters verlaufen bilateral symmetrisch zu den aktiven Rücken des Atlantik, Pazifik und des Indischen Ozeans. In der allgemeinen Diskussion wird diese Tatsache oft als Ausgangspunkt für die Entwicklung des Sea Floor Spreading Modelles betrachtet. Hierbei wird aber übersehen, daß die geschichtliche Entwicklung anders verlief, denn bereits 1912 hatte A. Wegener eine Drift der Kontinente gefordert, wenn auch aufgrund ganz anderer Überlegungen. Seine Vorstellung von der aktiven Bewegung der Kontinente durch den Meeresboden ist zwar grundverschieden von der heutigen, wies aber bereits in die richtige Richtung. Erst 1961 bzw. 1962 veröffentlichten Dietz und Hess ihre Vorstellung des Auseinanderdriftens der Ozeanböden. Diesem Prozeß gab Dietz den Namen Sea Floor Spreading. Ausgehend von diesen Arbeiten und einer von Cox, Doell und Dalrymple (1963) entwickelten Polaritäts-Zeitskala, postulierten Vine und Matthews (1963) ein Blockmodell für die oberste Basaltschicht (layer 2A) der ozeanischen Kruste als Quelle des ozeanischen Magnetfeld-Streifenmusters, das heute allgemein unter dem Modell des Sea Floor Spreading verstanden wird. Es bleibt das unbestrittene Verdienst von Vine und Matthews mit ihrem Modell eine Synthese der Vorstellungen von Dietz und Hess mit den Vorstellungen über die wechselnde Polarität des erdmagnetischen Feldes erreicht zu haben.

Die Mächtigkeit dieser magnetisch wirksamen Basaltschicht wurde, hauptsächlich aufgrund der Arbeiten von Talwani (1971), auf 500 bis maximal 1000 Meter veranschlagt. In diesem Block-

modell wird das magnetische Streifenmuster durch vertikale, abwechselnd normal (d.h. in Richtung des heutigen, erdmagnetischen Feldes) und invers (d.h. entgegen dem heutigen, erdmagnetischen Feld) magnetisierte Blöcke dieser Basalte erzeugt.



Abb. 1: Isochronkarte des Ozeanbodens entsprechend dem magnetischen Streifenmuster. Zahlen neben den Isochronen geben das jeweilige Alter der magnetischen Anomalie in Mio. Jahren an. Gepunktete Linien bedeuten Bruchzonen (nach Heirtzler et al. 1968).

Die einzelnen Blöcke haben im Modell eine einheitliche Magnetisierung.

Das Modell von Vine und Matthews besagt nun, daß diese Blöcke ihre wechselnde Magnetisierung, entsprechend dem jeweils herrschendem erdmagnetischem Feld, bei der Förderung am aktiven Rücken erhalten haben und dann, während des seitlichen Wegdriftens entsprechend dem Sea Floor Spreading, ihre Magnetisierung beibehalten haben. Nachdem dann weitere Arbeiten (Pitman et al., 1968; Dickson et al., 1968; Le Pichon und Heirtzler, 1968) den großräumigen, parallelen und symmetrischen Verlauf und die gleichartige Form der magnetischen Anomalien bestätigten, erstellten Heirtzler et al. (1968) aus dem Abstand der magnetischen Anomalien zum aktiven Rücken eine geomagnetische Zeitskala, die heute noch weitgehend Gültigkeit besitzt (Abb. 1).

1.2 DIE HEUTIGE KENNTNIS DES OZEANBODENS AUFGRUND DER GLOMAR CHALLENGER BOHRUNGEN

Ein Beweis des Sea Floor Spreading Modelles war anfangs nur indirekt möglich über das magnetische Streifenmuster und die Morphologie der Ozeanböden, denn Bohrungen, zur direkten Bestätigung des Sea Floor Spreadings, waren zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich. 1968 wurde unter der Federführung der National Science Foundation (NSF) das Deep-Sea-Drilling-Project (DSDP) ins Leben gerufen, wobei ein Hauptziel die Überprüfung dieser Vorstellungen bezüglich des Sea Floor Spreadings war. Die Ergebnisse der Bohrfahrten der Glomar Challenger bestätigten in überzeugender Weise das Sea Floor Spreading Modell, brachten aber teilweise auch überraschende, neue Erkenntnisse. So wissen wir heute, daß

- a) das Alter der ozeanischen Kruste relativ jung ist. Das älteste, datierbare Gestein besitzt ein Alter von 160 Mio. Jahren. Ferner wurde eine generelle Alterszunahme vom aktiven Rücken zu den Tiefseegräben festgestellt.
- b) die obersten 500 Meter der ozeanischen Kruste aus tholeiitischem Basalt bestehen, der im Atlantik fast ausnahmslos

aus Pillowbasalten gebildet wird, wohingegen im Pazifik die Vielzahl der Basaltergüsse charakteristisch ist.

- c) abwechselnde Polaritäten der Magnetisierung - neben der bekannten lateralen, die für das magnetische Streifenmuster verantwortlich ist - auch in der Vertikalen vorliegen. Gerade diese Erkenntnis der gemischten Polaritäten auch in vertikaler Richtung veranlaßte zum Teil eine Revision des einfachen Blockmodelles von Vine und Matthews, auf die hier nicht näher eingegangen wird (siehe dazu Angenheister et al., 1977).
- d) die Träger der remanenten Magnetisierung in den Ozeanbasalten die Titanomagnetite sind.

1.3 DIE TRÄGER DER REMANENTEN MAGNETISIERUNG IN DEN OZEANBASALTEN

Die remanente Magnetisierung der Ozeanbasalte, und zwar der schon erwähnten, obersten 1000 Meter, die hauptsächlich aus tholeiitischen Pillowbasalten bestehen, wird durch eine ferrimagnetische Erzkomponente, die sog. Titanomagnetite erzeugt. Diese Eisen-Titan-Oxide mit Korngrößen kleiner 10μ im Mittel stellen zwar nur etwa 1 Vol. % des Gesamtgesteins dar, sind aber dennoch die Hauptträger der Magnetisierung, da die übrigen Mineralphasen kaum einen Beitrag zur Magnetisierung des Gesteins leisten. Am anschaulichsten läßt sich die chemische Zusammensetzung dieser Eisen-Titan-Oxide in dem ternären System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ darstellen (siehe Abb. 2).

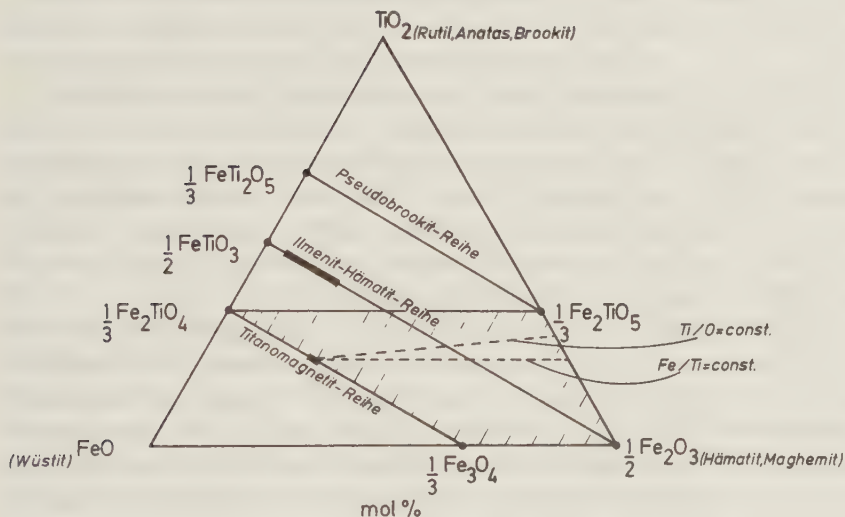


Abb. 2: Das ternäre System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ und seine Mischkristallreihen. Neben den Gliedern der Hämatit-Ilmenit- und der Titanomagnetitserie existiert im gesamten schraffierten Bereich eine kubische, ferrimagnetische Phase mit Kationendefektstruktur, die sog. Titanomaghemite. Die eingezeichneten Rechtecke auf den Konoden Ilmenit-Hämatit und Ulvöspinell-Magnetit geben die jeweiligen Durchschnittswerte für Ilmenit bzw. Titanomagnetit für tholeiitische Landbasalte an. Gestrichelt eingezeichnet sind die sog. Oxidationslinien, entlang denen die Oxidation eines Titanomagnetit mit $x=0.64$ bei konstantem Fe/Ti - oder konstantem Ti/O -Verhältnis verläuft.

Wie sich aus zahlreichen Untersuchungen, vor allem an Landbasalten (siehe dazu Petersen 1976), ergab, ist die chemi-

sche Zusammensetzung der primären, stöchiometrischen Titanomagnetite - d.h. der ursprünglich aus der Schmelze auskristallisierten Titanomagnetite - auf einen engen Bereich innerhalb der Ulvöspinell - Magnetitmischkristallreihe beschränkt. Jede sekundäre Veränderung der Kristalle muß sich demnach in einem Abweichen der chemischen Zusammensetzung von der Konode Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 ausdrücken. Im Falle einer Oxidation muß die chemische Zusammensetzung auf die Seite TiO_2 - Fe_2O_3 hin verschoben sein. Diese Tatsache bewirkt, daß durch den Oxidationsvorgang die chemische Zusammensetzung und damit zusammenhängend die Gitterkonstante, die Curie-Temp. und die Magnetisierung der Titanomagnetite verändert werden, d.h. jede Veränderung der chemischen Zusammensetzung muß zwangsläufig auch eine Änderung der Magnetisierung bewirken.

Nach Verhoogen (1962) besitzen die Titanomagnetite bei tiefen Temperaturen eine außerordentlich starke Tendenz zur Oxidation. Aufgrund dieser Tatsache besteht Grund zur Annahme, daß auch die Ozeanbasalte, die mit dem Meerwasser in Berührung stehen, bei tiefen Temperaturen oxidiert werden und zwar um so stärker, je länger sie mit dem Meerwasser in Berührung stehen, d.h. je älter sie sind. Nun liegt aber gerade der Interpretation des magnetischen Streifenmusters die fundamentale Annahme zugrunde, daß die Ozeanbasalte ihre remanente Magnetisierung, die sie am Rücken erhalten haben, während des seitlichen Wegdriftens vom Rücken über Jahrtausende hinweg beibehalten haben. Es wird daher nötig sein, die Titanomagnetite der Ozeanbasalte auf Veränderungen durch Oxidation zu untersuchen.

2. E I N F Ü H R U N G

=====

2.1 ALTERATION DER OZEANISCHEN KRUSTE

Ausgehend von der Sea-Floor-Hypothese (Dietz 1961, Hess 1962, Vine und Matthews 1963) war eine allmähliche Veränderung

der ursprünglichen, am aktiven Rücken gebildeten ozeanischen Kruste durch Kontakt mit Meerwasser bei relativ tiefen Temperaturen vermutet worden. Diese Vermutung wird durch Sauerstoffisotopenuntersuchungen (z.B. Muehlenbachs und Clayton 1972, Hoernes und Friedrichsen 1977) und Veränderungen der magnetischen Parameter der ozeanischen Kruste durch Tieftemperaturoxidation (Irving 1970) bestätigt.

Untersuchungen von Hart (1970) und Salisbury und Christensen (1973) an erbohrten und gedregten Proben zeigen eine lineare Dichteabnahme der obersten ozeanischen Kruste (layer 2A) mit zunehmendem Alter und zunehmender mariner Verwitterung. Die letztgenannten Autoren errechnen eine Dichteabnahme von 16 % des ursprünglichen Wertes für einen Zeitraum von 100 Mio. Jahren. Dagegen zeigen Porositätsmessungen einen gegenläufigen Trend. Nach Angaben von Kirkpatrick (1978) und Johnson (1978) nimmt die Gesteinsporosität von 20 - 25 % für eine 10 Mio. a. alte Kruste auf 5 % für eine 110 Mio. a. alte Kruste ab. Parallel zu der Dichteabnahme wird eine Füllung der Hohlräume im Basalt durch sekundäre Minerale beobachtet, die eine Zunahme der Wellengeschwindigkeit verursacht (Houtz und Ewing 1976, Schreiber und Fox 1976).

Bereits diese Änderungen der physikalischen Parameter der ozeanischen Kruste lassen sich nur durch intensive Austauschreaktionen zwischen Meerwasser und Basalt deuten, verbunden mit Neu- bzw. Ummineralisationen.

Die Füllung der Blasen Hohlräume durch Sekundärmineralisation erklärt die paradoxe Tatsache, daß die DSDP-Bohrungen im frischen Ozeanbasalt mit sehr hohen Kernverlusten verbunden sind, die Kernaussbeute in der alten, verwitterten Kruste dagegen über 70 % liegt.

Großräumige Hydrothermalsysteme waren aufgrund von Wärme-flußmessungen entlang den aktiven Rücken vermutet worden (Elder 1965, Talwani et al. 1971, Lister 1970, 1972, 1974, Hyndman und Rankin 1972, Anderson 1972, Sclater und Klitgord 1973, Sclater et al. 1974, Anderson et al. 1977). Diese Messungen zeigen im Bereich der Rücken generell zu niedrige Werte für

den Wärmefluß, verglichen mit den theoretischen Werten von z. B. Sclater und Francheteau (1970).

Diese niedrigen Werte können nicht durch normale Wärmeleitfähigkeit erklärt werden. Die raschere Abkühlung der ozeanischen Kruste im Bereich der Rücken wird daher mit einer Konvektion des Meerwassers in diesem Teil der Kruste begründet. Alle tiefergehenden Bohrungen bestätigen eine Veränderung der Kruste durch eindringendes Meerwasser bis zu den erbohrten Tiefen von etwa 600 Metern. Das zirkulierende Meerwasser sollte daher in dem hydrothermalen System mit großen Basaltmengen reagieren und folglich chemische Wechselwirkungen zwischen Basalt und Meerwasser in großem Stil bewirken (R. Hart 1973, Wooley und Sleep 1976, Humphris 1976, Spooner 1976). Ferner wurden Fe-Mn reiche, aber Al arme Sedimente und Krusten entlang der aktiven Rücken berichtet (Boström 1973, Bonatti 1975). Nach neueren Arbeiten entstammen diese Sedimente und Krusten wahrscheinlich Reaktionen Meerwasser/Basalt bei höheren Temperaturen, entweder während der langsamen Abkühlung der submarinen Lavaergüsse (Corliss 1971) oder, in tieferen Bereichen der ozeanischen Kruste, während einer Metamorphose mit niedrigen Temperatur- und Druckbedingungen (Piper 1973, Dymond et al. 1975). Ebenso werden die höheren Fe-, Mn-, Mg- und Si-Gehalt der metallhaltigen Sedimente des Bauer-Tiefs im Pazifik durch Mischung von Hydrothermen mit Bodenwasser des Meeres erklärt (Bischoff und Rosenbauer 1977).

Direkt konnten aber Hydrothermenaustritte bisher nur in unmittelbarer Nähe des Galapagos-Spreading-Center nachgewiesen werden. Die Temperaturen dieser "Thermen" wurden mit 17°C im Vergleich zur normalen Wassertemperatur von 2°C in diesem Gebiet gemessen (Scott et al. 1974, Corliss et al. 1978). Dieses einzige (abgesehen vom Roten-Meer, das aber einen Sonderfall darstellt), bisher festgestellte tätige hydrothermale Vorkommen entlang der gesamten aktiven Rücken (immerhin eine Gesamtlänge von über 57.000 km) zeigt, daß Hydrothermen wohl vorkommen, aber mehr als ein lokal begrenzter, episodischer Vorgang zu verstehen sind, denn als ein großräumiger, kontinuierlicher Prozeß.

Darüber hinaus konnten in gedredgten Proben Mineralassoziationen festgestellt werden, die sehr wohl auch eine Hochtemperaturveränderung, zumindest für Teile der ozeanischen Kruste, möglich erscheinen lassen.

2.1.1 HOCHTEMPERATURVERÄNDERUNG (T=200 - 500°C)

Hochtemperaturveränderungen an Ozeanbasalten wurden ausnahmslos an gedredgten Proben vom mittellatlantischen Rücken, vor allem von Fracture Zones berichtet (Melson und Van Andel 1966, Kirst 1976, Humphris 1976). Diese Gesteine zeigen Sekundärmineralisationen der Zeolith-Fazies (Prehnit, Tonminerale, Natrolit, Analcim, Thompsonit, Chabasit und andere Zeolithe) und der Grünschiefer-Fazies (Albit, Chlorit, Epidot, Quarz und Aktinolith). Diese Gesteine sind durch höhere Mg- und Na-Gehalte, aber niedrigere Ca-Gehalte charakterisiert. Die Sekundärmineralisation der Grünschieferfazies in diesen metabasischen Gesteinen wird nach Melson et al. (1966) und Miyashiro et al. (1971) einer hydrothermalen Zirkulation des Meerwassers in den Gesteinen zugeschrieben. Die Autoren sprechen in diesem Zusammenhang, ebenso wie Deffeyes (1970), von einer Hydrothermalmetamorphose. Bonatti et al. (1975) schreiben die Bildung der Sekundärmineralisation einer Kontakt-Hydrothermalmetamorphose zu, da nach ihrer Meinung Zweifel bestehen, ob eine Hydrothermalmetamorphose allein fähig ist, Temperaturen um 500°C zu erzeugen, die aber nach den dort beschriebenen Mineralassoziationen benötigt werden. Da aber, wie die nachfolgenden Experimente zeigen, keine scharfe Trennung von Metamorphose im klassischen Sinn und von Hydrothermalmetamorphose gegeben ist, werden diese Veränderungen hier unter dem neutralen Begriff der Hochtemperaturveränderung zusammengefaßt.

Hydrothermalexperimente bei Temperaturen von 200 - 500°C und 500 - 1000 bar zeigen, in Übereinstimmung mit den beobachteten Werten, eine Anreicherung mit Mg und Na im veränderten Basalt, aber eine Abnahme von Ca, K, Fe, Mn, und Si (Seyfried et

al. 1975, Seyfried und Bischoff 1977, Bischoff und Seyfried 1977, Seyfried und Mottl 1977, Mottl und Holland 1978). Diese Experimente wurden an abgeschlossenen Systemen mit verschiedenen Wasser/Gesteinsverhältnissen durchgeführt. Dabei zeigte sich: der pH-Wert, folglich die Löslichkeit der Metallionen, wird kontrolliert durch den Mg-Gehalt des Meerwassers, der mit dem SiO_2 , das aus dem Basalt gelöst wurde, die Alterationsprodukte Smektit, Tremolit - Aktinolith oder Talk bildet. Die kritische Größe für die Austauschreaktionen zwischen Meerwasser und Basalt stellt demnach, mehr noch als die Temperatur, das Wasser/Gesteinsverhältnis dar (Seyfried und Bischoff 1977, Mottl und Holland 1978). Durch geeignete Annahmen für das Wasser/Gesteinsverhältnis und damit verbunden für die Bildung der puffernden Alterationsphasen, ist es dann möglich, die Elementanreicherungen in den metallhaltigen Sedimenten entlang des pazifischen Rückens und des Bauer-Tiefs zu erklären (Bischoff und Rosenbauer 1977).

Analoge Beobachtungen machten Thomasson und Kristmannsdottir (1972) und Bjornsson et al. (1972) an Hydrothermalmen des Reykjanes-Geothermalfeldes, die erhöhte K-, Ca- und Si-, aber niedrigere Mg-, SO_4 und Na-Gehalte im Vergleich zu Meerwasser zeigen.

Im Gegensatz zu den lokal begrenzten Hydrothermalgebieten zeigt die Mehrheit aller bisher untersuchten Gesteinsproben des Ozeanbodens nur Tieftemperaturveränderungen.

2.1.2 TIEFTEMPERATURVERÄNDERUNG ($T = 0 - 25^\circ\text{C}$)

Dieser Prozeß läuft in den bis jetzt zu einer Tiefe von 600 Metern erbohrten Pillowbasalten bei Temperaturen von $0 - 25^\circ\text{C}$ ab (Muelenbachs und Clayton 1972).

Bereits an gedregten Pillowbasalten wurde eine Zonierung der Alteration festgestellt, wobei das frischeste Material jeweils im Inneren gefunden wurde (Paster 1968, S. Hart 1969, Hekinian 1971, Shido et al. 1971, 1974; Marshall und Cox

1972, S. Hart et al. 1974, Scott und Hajash 1976). Dieser Alteration im kleinen, entspricht die Variation der Alteration, wie sie an gedregten Proben in verschiedenen Entfernungen des pazifischen Rückens gefunden wurde (Hekinian 1971).

Im einzelnen ist das Frühstadium der Alteration charakterisiert durch Hydratation, Oxidation und Bildung von Tonmineralen und Fe-Mn-Oxiden, die oft an K angereichert sind (Böhlke 1978). Stark fortgeschrittene Alteration ist gekennzeichnet durch zunehmenden Oxidationsgrad, d.h. Zunahme des $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ Verhältnisses, durch zunehmende P-, K- und H_2O -Gehalte und durch Abnahme von Mg, Ca, und Si (Bonatti 1965, Moore 1966, S. Hart 1969, 1971; Miyashiro et al. 1969, R. Hart 1970, 1973 a, b; Mathews 1971, Shido et al. 1971, 1974, Hekinian 1971, Honnorez 1972, Melson 1973, Thompson 1973, Frey et al. 1974, Donnelly 1978, Honnorez et al. 1978). Dagegen sind die Änderungen der Gehalte an Al, Mn, Fe-Gesamt, Ti und Na wesentlich geringer und zeigen bei den verschiedenen Autoren widersprüchliche Trends.

Honnorez et al. (1978) untersuchten an Kernmaterial der DSDP-Bohrung 396B die Übergänge von frischem grauem Material, über eine dunkle Übergangszone in eine braune, stark verwitterte Basaltzone. Detailuntersuchungen zeigen dabei eine Zunahme von Gesamteisen, Al_2O_3 , TiO_2 , CaO und Na_2O Konzentration in dem stark veränderten Basaltbereich. Wie Honnorez et al. zeigen konnten, ist diese Zunahme aber nur scheinbar, bedingt durch den MgO- und SiO_2 -Verlust des Gesteins, was eine Dichteänderung von durchschnittlich 8 % im Vergleich zu frischen Ozeanbasalten zur Folge hat. Dies zeigt deutlich, daß ohne Dichtebestimmungen keine gesicherten Schlüsse auf Austauschreaktionen in einzelnen Proben gezogen werden können. Ferner zeigen die Kalium Analysen von Honnorez et al. die höchsten K-Gehalte nicht in den stark verwitterten braunen Bereichen, sondern in der dunklen Übergangszone, die reichlich Fe-K-reiche Tonminerale (Glaukonit) enthält.

Aus der Literatur ist ein gegenläufiger Trend für Mg und Na für die Hoch- und Tieftemperaturalteration ersichtlich. De-

tailstudien zu diesen Formen der Alteration zeigen im einzelnen recht komplizierte und zum Teil auch noch nicht verstandene Verhältnisse. Auf jeden Fall ergibt sich aus der Literatur aber, daß die Auswertung geochemischer Ergebnisse allein, d.h. ohne Kenntnis der Mineralogie, Petrographie und der physikalischen Eigenschaften der Gesteine, keine gesicherten Schlüsse zuläßt. In diesem Gesamtprozeß der submarinen Verwitterung ist auch das im folgenden besprochene Fe-Emigrationsmodell für die Titanomagnetite einzubeziehen.

2.2 PROBLEMSTELLUNG

Aus dem breiten Spektrum der Gesamalteration der ozeanischen Kruste sollte in der vorliegenden Arbeit nur auf die Alteration der magnetischen Fe-Ti-Oxide eingegangen werden.

Die Fe-Ti-Oxide sollten erzmikroskopisch und analytisch (Mikrosonde) bearbeitet werden, um deren Struktur und chemische Zusammensetzung zu kennen und sekundäre Veränderungen zu erfassen.

Daraus sollte der Mechanismus dieser Alteration aufgezeigt werden und anhand von Modellen diskutiert werden.

Als Ziel dieser Arbeit sollte versucht werden, die Frage zu beantworten, wie die submarine Verwitterung und die magnetischen Größen der Ozeanbodenbasalte korreliert sind.

2.3 PROBENMATERIAL

Alle untersuchten Proben sind Ozeanbasalte, die im Rahmen des Deep-Sea-Drilling-Project (DSDP) und des französisch-amerikanischen Gemeinschaftsprojektes French-American Mid-Oceanic Undersea Survey (FAMOUS) gewonnen wurden. Die Proben von DSDP wurden durch das Bohrschiff, Glomar Challenger, erbohrt und sind nur bezüglich oben und unten orientiert. Mit Greifern des Tauchschiffes Alvin konnten die Proben von FAMOUS unter Sicht-

kontrolle zum Teil orientiert entnommen werden. Die nachstehende Karte bzw. Tabelle geben die räumliche Verteilung der Proben und deren Alter an. Da keine absoluten Altersangaben dieser erbohrten Gesteine vorliegen, beziehen sich die Altersangaben auf die geomagnetische Zeitskala von HEIRTZLER et al. (1968). Fossilfunde und Zeitangaben, die über rückgerechnete Sedimentationsraten gewonnen wurden, ergeben zum Teil gute Übereinstimmung mit dem geomagnetischen Alter, zum Teil klaffen auch große Zeitunterschiede zwischen diesen Angaben. Um diesen Unsicherheiten, die durch einen Hiatus im Sedimentationszyklus oder durch zeitlich nicht eindeutig abgrenzbare Fossilien gegeben sein können, aus dem Wege zu gehen, ist im folgenden immer die geomagnetische Zeitskala gemeint.

Zur Nomenklatur der Probenbezeichnungen:

z. B. Leg 40, 150, 10/3 (100 - 101)

Leg 40 = eine zweimonatige Bohrfahrt der Glomar Challenger, wobei diese fortlaufend durchnummeriert werden, d.h. also 40-te Bohrfahrt.

150 = bezeichnet die entsprechenden Sites, d.h. die Bohrpunkte, an denen Bohrungen niedergebracht wurden. Die Numerierung ist ebenfalls fortlaufend. Auf einer Bohrfahrt können mehrere Sites angelaufen werden.

10/3 = die erste Zahl gibt die fortlaufende Nummer des Bohrkernes an, die zweite Zahl den Abschnitt innerhalb des Bohrkernes. Die Gesamtlänge eines Bohrkernes beträgt 9 Meter und wird in 6 Intervalle unterteilt, wobei ein Intervall 1,5 Meter beträgt.

100 - 101 = gibt den Probenpunkt in cm in dem angegebenen Kernintervall an.

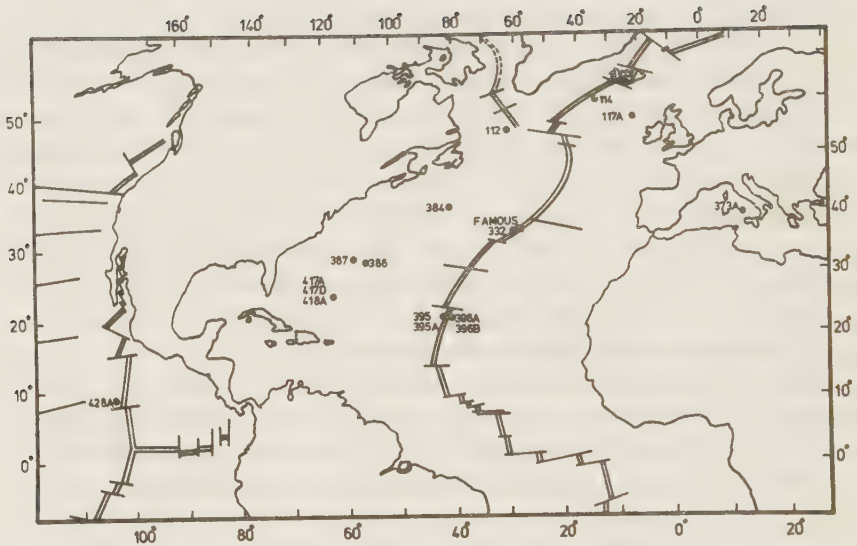


Abb. 3: Positionen der DSDP - Bohrungen (sites), deren Proben in dieser Arbeit untersucht wurden.

Tabelle 1: Die bearbeiteten Proben:

Leg	Site	Koordinaten	Lokalität	Alter (Mio. J.)	Probenzahl
12	112	54°01.00'N 46°36.24'W	Mitte der Labradorsee	66	4
	114	59°56.00'N 26°48.00'W	Westflanke d. Reykjanes-R.	12	1
	117A	47°19.50'N 15°23.00'W	Westflanke d. Rockall-Bank	52	1

Tabelle 1: Fortsetzung

Leg	Site	Koordinaten	Lokalität	Alter(Mio.J.)	Probenzahl
42	373A	39°43.68'N 12°59.56'E	Tyrrhenis	5	12
43	384	40°21.65'N 51°29.80'W	J-Anomalie	105	10
	386	31°11.21'N 64°14.94'W	Bermuda-Rise	104	4
	387	32°19.20'N 67°40.00'W		135	6
45	395	22°45.35'N 46°04.90'W	Anomalie 5	9	5
	395A	22°58.88'N 46°04.90'W	Anomalie 4	7	30
	396A	22°58.88'N 43°30.95'W	Anomalie 5	9	18
46	396B	22°58.88'N 43°30.95'W	Anomalie 5	9	50
52	417D	25°06.69'N 68°02.82'W	Anomalie MO	109	20
54	428A	09°02.77'N 105°26.14'W	Siqueiros Fracture Zone	2	10
	429A	09°02.01'N 106°45.87'W	"	4.6	5
FAMOUS		36°42.00'N 36°55.00'N	Rift Valley of Mid-Atlantic Ridge. Nähe der Azoren	0.12-0.48	38

3. DAS SYSTEM $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$

=====

3.1 MINERALOGIE UND MAGNETIK DER MISCHKRISTALLREIHEN

In dem ternären System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ gelten aufgrund der Untersuchungen von Pouillard (1950), Akimoto et al. (1957a) und Buddington und Lindsley (1964) folgende Mischkristallreihen als gesichert:

$\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{TiO}_5$	Ferropseudobrookit - Pseudobrookit orthorhombisch
$\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Ilmenit - Hämatit rhomboedrisch
$\text{Fe}_2\text{TiO}_4 - \text{Fe}_3\text{O}_4$	Ulvöspinell - Magnetit kubisch

3.1.1 DIE $\text{FeTi}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{TiO}_5$ SERIE

Pauling (1930) konnte für Pseudobrookit Fe_2TiO_5 und Akimoto et al. (1957b) für die Zwischenglieder der Pseudobrookitreihe die orthorhombische Struktur nachweisen. Aus Mössbauerspektren geben Shirane et al. (1962) zwei Möglichkeiten der Kationenverteilung im Gitter an: 8 Ti^{4+} in 8 A-Plätzen und 4 Fe^{2+} in 4 B-Plätzen, oder 4 Ti^{4+} und 4 Fe^{2+} in 8 A-Plätzen und 4 Ti^{4+} in 4 B-Plätzen, wobei letztere Anordnung eine Art Analogon zum inversen Spinell darstellt. Die Glieder der Pseudobrookitreihe sind paramagnetisch (Akimoto et al., 1957b; Chevallier und Mathieu, 1958) und spielen daher für die Gesteinsmagnetik keine große Rolle.

3.1.2 DIE $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ SERIE

Die Hämatit-Ilmenitserie bildet bei hohen Temperaturen

eine komplette Mischkristallreihe. Die allgemeine Formel für die chemische Zusammensetzung kann mit $\text{Fe}_{2-2x}^{3+} \text{Fe}_x^{2+} \text{Ti}_x^{4+} \text{O}_3^{2-}$ angegeben werden, wobei x die Molfraktion von Ilmenit bedeutet. Für die Endglieder der Mischreihe, Hämatit und Ilmenit, konnten Pauling und Hendricks (1925) bzw. Barth und Posnjak (1934) rhomboedrische Struktur nachweisen. Dabei bilden die Sauerstoffionen des Hämatits eine hexagonal dichteste Kugelpackung in deren Oktaederlücken die Fe^{3+} -Ionen sitzen. Jede Ecke und das Zentrum der rhomboedrischen Zelle sind dann durch $\text{Fe} - \text{O}_3 - \text{Fe}$ Einheiten besetzt, wobei die Sauerstofftripletts in der (111) Ebene liegen und die Fe^{3+} -Ionen an beiden Seiten des Triplettts liegen. In der (111) Richtung ist dann die Sequenz der Schichten ...O-Fe-Fe-O-Fe-Fe-O.... Wenn jedoch die für die Magnetisierung wichtigen Fe^{3+} - Lagen betrachtet werden, ergibt sich folgende Sequenz: .. O-Fe-O-Fe-O.. Die magnetischen Momente der Fe^{3+} - Ionen zwischen zwei benachbarten Sauerstoffschichten sind in sich parallel, die der wechselnden Fe^{3+} - Schichten aber antiparallel gerichtet. Daraus resultiert eine fast vollständige Kompensation der magnet. Momente. Die Ursache des dennoch beobachteten, schwachen Ferrimagnetismus des Hämatits bei Zimmertemperatur sehen Dzyaloshinsky (1958, Moriya, 1960) in einer unvollständigen Kompensation der magnet. Momente durch geringfügige Abweichung von der Geometrie dieses strengen Antiparallelismus, d.h. durch sog. "spin canting".

Das andere Endglied der Reihe, der Ilmenit, ist ebenfalls antiferromagnetisch, wobei jetzt in der Kristallstruktur ein Fe der $\text{Fe} - \text{O}_3 - \text{Fe}$ Einheiten des Hämatits durch Ti ersetzt wird. Entlang (111) wechseln dann ebenfalls Sauerstoff- und Kationenlagen, wobei in den Kationenlagen Fe und Ti Schichten wechsellagern. Jede Metallage ist, wie beim Hämatit, durch eine Sauerstoffschicht getrennt, wodurch sich eine kristallographische Anordnung ergibt, die der der magnetischen Strukturen des Hämatits entspricht. Für die magnet. Struktur des Ilmenit ergibt sich eine Zelle, die zweimal der Elementarzelle entspricht, wobei die magn. Momente der Fe^{2+} -Ionen der Fe-Schichten antiparallel gerichtet sind. Innerhalb der Mischreihe

$\text{Fe}_{2-2x}^{3+}\text{Fe}_x^{2+}\text{Ti}_x^{4+}\text{O}_3^{2-}$ treten aber nun komplizierte Verhältnisse auf. So werden mit zunehmendem Ti-Gehalt, $0.45 \leq x \leq 1$ immer mehr Fe^{2+} -Ionen in das Hämatitgitter eingebaut, wodurch der Ladungshaushalt zwar ausgeglichen bleibt, die Kompensation der magnetischen Momente aber unvollständig wird und daher zu einer Magnetisierung Anlaß gibt. In diesem Bereich liegt also ein Ferrimagnetismus vor, der mit $x \rightarrow 1$ in den Antiferromagnetismus des Ilmenit übergeht. Auf Grund dieser Tatsache spielt auch die Ilmenit-Hämatit-Serie für bestimmte Gesteine, in denen gerade diese mittlere Zusammensetzung realisiert ist, nicht nur für die Mineralogie, sondern auch für die Gesteinsmagnetik eine wichtige Rolle, wie die Arbeit von Nagata (1951) über den Haruna Dazit zeigt.

3.1.3 Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 SERIE

Die Glieder der Titanomagnetitreihe kristallisieren in der Spinellstruktur, die einen Spezialfall der kubischen Struktur darstellt. Die Einheitszelle ist in erster Näherung kubisch flächenzentriert und enthält 32 Sauerstoffatome, die eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden entlang der Würfel-diagonalen (111). Daraus ergeben sich 96 Zwischenräume, die z. T. mit Kationen besetzt sind. Die Tetraederlücken oder A-Plätze werden dabei von 4 Sauerstoffen, die Oktaederlücken oder B-Plätze von 6 Sauerstoffen als nächsten Nachbarn umgeben. Von den 64 A-Plätzen werden 8, von den 32 B-Plätzen werden 16 mit Kationen besetzt. Die allgemeine chemische Formel für einen Spinell kann folglich XY_2O_4 (bzw. $\text{X}_8\text{Y}_{16}\text{O}_{32}$ für die Einheitszelle) geschrieben werden, wobei X und Y die Kationen verschiedener Wertigkeiten darstellen. Für Magnetit ist $\text{X}=\text{Fe}^{2+}$ und $\text{Y}=\text{Fe}^{3+}$, für Ulvöspinell, dem entgegengesetzten Endglied der Reihe, ist $\text{X}=\text{Ti}^{4+}$ und $\text{Y}=\text{Fe}^{2+}$. Ferner können beim Titanomagnet X vor allem durch Mg^{2+} und Mn^{2+} , Y vor allem durch Al^{3+} und Cr^{3+} oder V^{3+} zum Teil ersetzt werden, wodurch die Verhältnisse recht kompliziert werden. Verwey & Heilmann (1947)

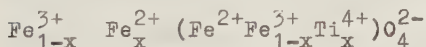
konnten erstmals die inverse Struktur der Titanomagnetitreihe zeigen. Invers bedeutet dabei, daß die eine Hälfte der B-Platzionen die A-Plätze einnimmt, die andere Hälfte der B-Platzionen aber zusammen mit den A-Platzionen die B-Plätze einnimmt. Die allgemeine Formel für inverse Spinelle kann dann $Y(XY)_4O_4$ geschrieben werden, wobei innerhalb der Klammer die Kationen der B-Plätze stehen. Für die Endglieder der Mischreihe ergeben sich dann folgende Formeln:

Magnetit $Fe^{3+}(Fe^{3+}Fe^{2+})O_4^{2-}$ Bragg (1915), Nishikawa (1915)

Ulvö-spinell $Fe^{2+}(Fe^{2+}Ti^{4+})O_4^{2-}$ Barth & Posnjak (1934)

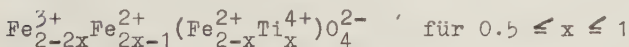
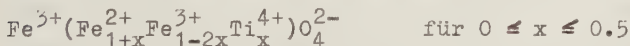
Die Schwierigkeit bei den Zwischengliedern der Reihe besteht nun darin, die drei Kationen verschiedener Wertigkeiten pro Formeleinheit auf zwei verschiedene Plätze der Untergitter zu verteilen. Aufgrund der Arbeiten von Blasse (1964) und Ishikawa et al. (1964), die eine strenge Bindung des Ti^{4+} an das Oktaedergitter zeigen, vereinfachten sich die allgemeinen Formeln für die Kationenverteilung. Heute werden folgende Modelle der Kationenverteilung in den Titanomagnetiten diskutiert, die alle an der Bindung des Ti^{4+} an die Oktaederplätze festhalten:

Akimoto-Modell (1954)



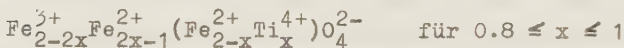
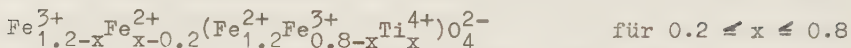
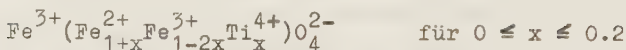
Die einzelnen Kationen variieren dabei linear zwischen den Konzentrationen der Endglieder.

Chevallier-Bolfa-Mathieu-Modell (1955)



Diese Verteilung ist in den Bereichen $0 \leq x \leq 0.2$ und $0.8 \leq x \leq 1$ identisch mit dem Modell von O'Reilly & Bannerjee (1965; Bannerjee & O'Reilly, 1966).

O'Reilly-Bannerjee-Modell (1965)



Neben diesen statischen Modellen werden von einigen Autoren Modelle mit variabler Kationenverteilung vorgeschlagen. Stephenson (1969) schlägt eine temperaturabhängige Verteilung der Kationen nach einer modifizierten Boltzmann-Verteilung vor. Experimentelle Arbeiten von Hauptmann (1974) an stabilen, bei hoher Temperatur (1275°C) oxidierten Titanomagnetiten, lassen ebenfalls auf eine temperaturabhängige Kationenverteilung schließen. In einem späteren Kapitel wird noch ausführlicher auf diese Modelle eingegangen werden.

3.1.4 DIE HYPOTHETISCHE FeTiO_3 - Fe_3O_4 SERIE

Schneiderhöhn (1922) und Ramdohr (1926) waren aufgrund ihrer umfangreichen, erzmikroskopischen Beobachtungen zu der Vorstellung gekommen, daß eine Hochtemperaturmischreihe FeTiO_3 - Fe_3O_4 existiert und die Verwachsung Magnetit - Ilmenit eine Entmischung bei langsamer Abkühlung darstellt. Eigene Homogenisierungsversuche von Ramdohr und Experimente von Chevallier und Girard (1950) schienen die Mischreihe FeTiO_3 - Fe_3O_4 zu bestätigen. 1926 wurde von Goldschmidt, Bart und Lunde wieder die Ansicht vertreten, daß es sich bei den Titanomagnetiten um ursprünglich homogene Mischkristalle der Reihe Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 handelt. Foslie (1928) wies in seiner Arbeit auf die ganz geringe Mischbarkeit von Ilmenit und Magnetit hin und erklärte die Titanomagnetite ebenfalls als homogene Mischkristalle der Reihe Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 . Die Verwachsung Ilmenit - Magnetit ist seiner Ansicht nach das Produkt einer späteren Oxidation der Titanomagnetite. Pouillard (1950), der als erster die Mischreihe Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 synthetisch herstellte,

berichtete ebenfalls, daß keine merkliche Mischbarkeit von Ilmenit und Magnetit existiert. Experimentelle Arbeiten von Akimoto et al. (1957a) zeigten ebenfalls, daß die Zusammensetzung der homogenen Titanomagnetite auf der Konode Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 liegt. Ferner gelang es ihm, durch Oxidation von Gliedern der Titanomagnetitmischreihe, Titanomaghemite zu erzeugen. 1953 hatte Basta bereits die Titanomaghemite gefunden und deren kubische Struktur nachgewiesen. Diese höher oxidierten Titanomagnetite bestätigten Akimoto et al. (1954) in der Auffassung, daß die primäre, magnetische Erzkomponente aus Gliedern der Mischreihe Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4 besteht und, daß diese erst nachträglich durch Tieftemperaturoxidation in Titanomaghemit umgewandelt wird, d.h. eine Auffassung, die bereits von Foslie (1928) vertreten wurde. 1955 wurde dann von Nicholls eine kubische Form des Ilmenits, FeTiO_3 , mit Kationendefektstruktur angenommen - analog dem Fe_2O_3 - das eine Mischung mit Magnetit bilden sollte. Arbeiten zu Phasengleichgewichten im ternären System FeO - Fe_2O_3 - TiO_2 bei 1000°C von Schmahel, Frisch und Hargarter (1960), bei 1200°C von Webster und Bright (1961) und 1300°C von Taylor (1964) beendeten diesen Wirrwarr an unterschiedlichen Auffassungen und zeigten, daß es bei hohen Temperaturen nur die folgenden Mischreihen gibt: Ferropseudobrookit - Pseudobrookit: FeTi_2O_5 - Fe_2TiO_5

Ilmenit - Hämatit

: FeTiO_3 - Fe_2O_3

Ulvöspinell - Magnetit

: Fe_2TiO - Fe_3O_4

Ebenso wie Taylor (1964) stellen auch Buddington und Lindsley (1964) in ihrer vieldiskutierten Arbeit fest, daß eine Mischbarkeit FeTiO_3 - Fe_3O_4 nicht existiert und, daß die bekannten Ilmenit- Magnetitverwachsungen das Produkt einer Oxidation von Gliedern der Titanomagnetitmischreihe darstellen. Diese Ansicht hat sich heute durchgesetzt und wird auch durch Mikrosondenuntersuchungen bestätigt. Ferner ist es trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen, die hypothetische Mischreihe FeTiO_3 - Fe_3O_4 synthetisch herzustellen (abgesehen von Chevallier und Girard, wo es sich wahrscheinlich um Mineralgemmen-

ge handelte). Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Kristallstruktur von Ilmenit und Magnetit.

3.2 DIE PRIMÄRE ZUSAMMENSETZUNG DER Fe-Ti-OXIDE UND DEREN VERÄNDERUNG DURCH OXIDATION

3.2.1 DIE BEZIEHUNGEN DER MISCHREIHEN ZUEINANDER

Die für die weitere Diskussion hauptsächlich in Frage kommenden Oxide lassen sich in ihrer chemischen Zusammensetzung innerhalb des ternären Systems $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ darstellen. Eine metastabile ferrimagnetische Spinellphase mit Kationendefektstruktur kann dabei im gesamten Viereck $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_5 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ auftreten. Siehe dazu Abb. 2.

Zwischen den Mischkristallreihen liegen die zweiphasigen Felder von $(\text{Usp.} + \text{Mt.})_{\text{ss}} + (\text{Ilm.} + \text{Häm.})_{\text{ss}}$ und $(\text{Ilm.} + \text{Häm.})_{\text{ss}} + (\text{Fpb.} + \text{Psb.})_{\text{ss}}$. In beiden Mischkristallreihen besteht jeweils lückenlose Mischbarkeit bei hohen Temperaturen und zwar für Titanomagnetit oberhalb 600°C und für Ilmenit oberhalb 800°C . Unterhalb dieser Temperaturen existieren in beiden Reihen Mischungslücken. Nach Vincent und Phillips (1954) reicht die Mischungslücke bei Titanomagnetiten bei 500°C von 10 - 85 Mol.% Ulvöspinell. Für die gleiche Temperatur gibt Lindsley (1973) für die Ilmenitmischreihe eine Mischungslücke im Bereich 25 - 75 Mol.% Ilmenit an.

Wie bereits oben geschildert wurde früher vermutet (Ramdohr 1926, 1956 aber auch 1975), daß im Temperaturintervall von $600 - 1300^\circ\text{C}$ zwischen beiden Mischreihen eine stabile Löslichkeit der Ilmenit - Hämatitmischkristalle in den Ulvöspinell - Magnetitmischkristallen besteht. Damit wurde die häufige Ilmenit - Magnetitverwachsung durch eine entsprechende Entmischung zu erklären versucht (siehe auch Webster und Bright, 1961). Die grundlegenden Arbeiten von Katsura und Kushiro (1961), Taylor (1961) und Buddington und Lindsley (1964) aber konnten diese Verwachsungen einwandfrei als Produkte einer

Oxidation identifizieren. Die Bildung der Ilmenitlamellen in (111) Ebenen des Titanomagnetits wird daher, entsprechend der Nomenklatur dieser Autoren, als Oxidationsentmischung bezeichnet. Umgekehrt kann dann ein Fe_2O_3 reicher Ilmenit unter reduzierenden Bedingungen Entmischungskörper von Titanomagnetit in den (0001) Ebenen des Ilmenit ausbilden. Dies ist vor allem für die Magnetik bedeutsam, da diese winzigen Entmischungskörper als Einbereichsteilchen eine sehr starke Magnetisierung der Probe bewirken können.

Buddington und Lindsley (1964) konnten zeigen, daß bei hohen Temperaturen, d.h. 600 - 1300°C, die Zusammensetzung koexistierender Phasen ($\text{Usp.} + \text{Mt.}$)_{ss} und ($\text{Ilm.} + \text{Häm.}$)_{ss} allein eine Funktion der Sauerstoffugazität und der Temperatur ist. Der Schnittpunkt der Kurven zweier koexistierender Phasen definiert dann die Temperatur und den f_{O_2} , bei dem diese beiden Phasen koexistieren können. Dies bildet die Grundlage für das Geothermometer - Oxibarometer der Titanomagnetite nach Buddington und Lindsley (1964) (Abb. 4).

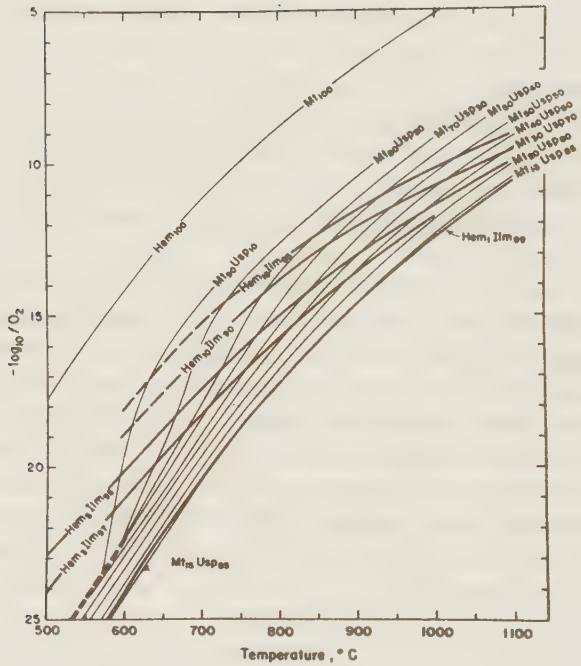


Abb.4: Geothermometer-Oxibarometer nach Buddington & Lindsley (1964). Die Zusammensetzung (mol%) von koexistierenden Titanomagnetitmischkristallen ($Mt-Usp$)_{ss} und Ilmenitmischkristallen ($Hem-Ilm$)_{ss} ist als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes und der Temperatur dargestellt. Der Schnittpunkt zweier Linien ($Mt-Usp$)_{ss} - ($Hem-Ilm$)_{ss} gibt die Gleichgewichtsbedingungen für die Koexistenz von Titanomagnetit und Ilmenit an.

Bei tieferen Temperaturen, etwa 300°C bis Zimmertemperatur, werden die stöchiometrischen Titanomagnetite zu ebenfalls einphasigen, ferrimagnetischen Titanomaghemiten oxidiert. Diese Phase ist kubisch und besitzt Kationendefektstruktur. Nach O'Reilly (1971) kann die allgemeine Formel mit $Fe_aTi_b\Box_cO_4$ an-

gegeben werden, wobei $a + b + c = 3$ und $\square$ unbesetzte Gitterplätze, also Fehlstellen, angibt. Bei Erhitzung über etwa 500°C geht der metastabile Titanomaghemit irreversibel in Hämatit und Rutil über. Analog verläuft die Oxidation von Magnetit zu Maghemit, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, der seinerseits bei Temperaturen über 250°C in den stabileren Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, übergeht (Gallagher, Feitknecht und Mannweiler, 1968).

Die bereits angesprochene Oxidation der Eisen-Titan-Oxide und die damit verbundene Änderung für die Mineralogie und Magnetik, machen es nötig, die primäre Mineralogie und die sich durch Oxidation ergebenden Phasen näher zu betrachten.

3.2.2 DIE PRIMÄRE ZUSAMMENSETZUNG DER EISEN - TITAN - OXIDE

Unter der primären Zusammensetzung der Eisen-Titan-Oxide wird die chemische Zusammensetzung verstanden, die diese Kristalle bei der Kristallisation aus der Schmelze besitzen. Die primäre Oxidphase der Basalte besteht aus Ilmenit und Spinell, wobei letzterer in Form von Chromspinell und Titanomagnetit vorkommt. Da zwischen beiden Mischbarkeit existiert, ergibt sich ein kompliziertes Vielkomponentensystem: FeCr_2O_4 - FeAl_2O_4 - Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 - MgCr_2O_4 - MgAl_2O_4 - MgFe_2O_4 . In der genetischen Abfolge kristallisieren zuerst die Chromspinelle, die aber nur als akzessorischer Bestandteil des Gesteins vorkommen. Im nächsten Schritt erscheinen die Ilmenite (Wright und Weiblen, 1967), gefolgt von Titanomagnetit. Die Volumengehalte der Titanomagnetite bewegen sich für Ozeanbasalte im Mittel um 1 Vol.%. Die primäre chemische Zusammensetzung der Titanomagnetite, $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ mit $0 \leq x \leq 1$, und der Ilmenite, $\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ mit $0 \leq y \leq 1$, bewegt sich in sehr engen Grenzen. Für die Zusammensetzung der Titanomagnetite in Landbasal-

ten wird ein Wert um $x = 0.64$ (Petersen, 1976) und der Ilmenite ein Wert um $y = 0.80 - 0.95$ (Angenheister et al., 1977) angegeben.

Die primäre Zusammensetzung der hier untersuchten Titanomagnetite der tholeiitischen Ozeanbasalte kann nicht durch einfache Mittelwertbildung aus den Mikrosondenanalysen erhalten werden. Wie im folgenden gezeigt werden soll verändert die Tieftemperaturoxidation der Ozeanbasalte das Fe/Ti-Verhältnis der Titanomagnetite in charakteristischer Weise. Die primäre Zusammensetzung kann deshalb nur unter Berücksichtigung, der noch zu besprechenden beobachteten Trends (siehe Abb. 36, Abb. 37, Abb. 38, Abb. 39) bestimmt werden. Legt man für die allgemeine Spinellformel der Titanomagnetite folgenden Ausdruck zugrunde $\text{Fe}_{1+x}^{2+} \text{Fe}_{2-2x}^{3+} \text{Ti}_x^{4+} \text{O}_4^{2-}$ und berücksichtigt man noch den Al-, Mg- und den Mn-Gehalt, so ergibt sich folgende Formel: $\text{Fe}_{(1+x)-z-a}^{2+} \text{Fe}_{(2-2x)-y}^{3+} \text{Ti}_x^{4+} \text{O}_4^{2-}$, wobei $y=\text{Al}$, $z=\text{Mg}$, $a=\text{Mn}$ und $x=\text{Ti}$ ist. Berücksichtigt man für die Extrapolation der ursprünglichen, chemischen Zusammensetzung der Titanomagnetite die oben erwähnten Trends (genauerer darüber siehe Seite 77f), so erhält man folgende Spinellformel für die ursprüngliche Zusammensetzung der stöchiometrischen Titanomagnetite in den tholeiitischen Ozeanbasalten: $\text{Fe}_{1.50}^{2+} \text{Fe}_{0.77}^{3+} \text{Al}_{0.07}^{3+} \text{Mg}_{0.06}^{2+} \text{Mn}_{0.02}^{2+} \text{Ti}_{0.58}^{4+} \text{O}_4^{2-}$. Zu Vergleichszwecken wurde ein äquivalenter, synthetischer Titanomagnetit nach der so bestimmten Spinellformel hergestellt. Entsprechende Mengen Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO und MnO wurden bei 1300°C 10h in einer Gasmischung von H_2 und CO_2 , entsprechend einem $p_{\text{O}_2}=10^{-8}$ atm, gesintert. Nach dem ersten Sinterprozeß wurde das Material wieder aufgemahlen, in kleine Zylinder gepreßt (Druck etwa 9t/cm^2 zur Reduktion des Porenvolumens) und dann wiederum unter den gleichen Bedingungen gesintert. Die Curie-Temp., die Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur und die Gitterkonstante wurden von diesem synthetischen Titanomagnetit bestimmt und sind in der Tabelle 13 angegeben. Die hier gemessene Curie-Temp. von 125°C fällt gut in den Bereich, der aus den chemischen Analysen der natürlichen Proben auch erwartet wird (siehe Abb. 39 und

Abb. 47). Aus den Mikrosondenanalysen der Ilmenite wurde ebenfalls eine primäre Zusammensetzung extrapoliert. Legt man die allgemeine Formel der Hämatit-Ilmenit Mischreihe zugrunde und setzt wiederum $z=Mg$ und $a=Mn$, so erhält man folgenden Ausdruck: $Fe_{(2-2x)-y}^{3+} Fe_{x-z-a}^{2+} Ti_x^{4+} O_{\frac{3}{2}}^{2-}$. Aus dieser Formel ergibt sich dann die primäre Zusammensetzung der Ilmenite zu:

$$Fe_{0.16}^{3+} Fe_{0.89}^{2+} Mg_{0.02}^{2+} Mn_{0.01}^{2+} Ti_{0.92}^{4+} O_{\frac{3}{2}}^{2-}$$

3.2.3 DIE STABILITÄT DER EISEN - TITAN - OXIDE

Da die primäre Zusammensetzung der Eisen-Titan-Oxide bei hohen Temperaturen in erster Linie eine Funktion der Temperatur und der Sauerstoffugazität ist, wie Buddington und Lindsley (1964) zeigen konnten, bleibt die ursprüngliche chemische Zusammensetzung bei Veränderung dieser Parameter normalerweise nicht mehr erhalten. Unter Normalbedingungen in Luft sind vom gesamten System $FeO - Fe_2O_3 - TiO_2$ nur Hämatit und Rutil stabil. Verhoogen (1962) errechnete für Magnetit bzw. Ulvöspinell bei $20^\circ C$ und Normaldruck einen Sauerstoffpartialdruck von $pO_2 = 10^{-68.2} atm$ für Magnetit bzw. von $pO_2 = 10^{-80.3} atm$ für Ulvöspinell, wodurch sich die außerordentlich starke Tendenz der Titanomagnetite zur Oxidation unter Normalbedingungen erklärt. Diese Tendenz zur Oxidation ist also der Grund für die Vielfalt der zu beobachtenden Eisen-Titan-Oxide in den Gesteinen.

Experimentelle Daten (Eugster und Wones, 1962; Buddington und Lindsley, 1964; Carmichael und Nicholls, 1967) zeigen, daß die Kurven der Sauerstoffugazitäten für die isolierten Titanomagnetite und Ilmenite einerseits und Basalt insgesamt andererseits in Abhängigkeit von der Temperatur nicht den gleichen Verlauf nehmen (Hargraves und Petersen, 1971). Die Sauerstoffugazität von Basalt wird dabei recht gut durch den QFM (Quarz-Fayalit - Magnetit) - Puffer wiedergegeben (Carmichael und Nicholls, 1967). Rein qualitativ ist schon aus dem flacheren Kurvenverlauf der Ilmenitserie, bzw. steileren Kurvenverlauf der Titanomagnetitserie, bezogen auf den Kurvenverlauf des

QFM-Puffers, für die Ilmenite eine Reduktion und für die Titanomagnetite eine Oxidation bei abnehmender Temperatur ersichtlich. Ein Beispiel aus Angenheister et al. (1977) möge diesen Sachverhalt verdeutlichen: Bei einer angenommenen Temperatur von 1050°C , bei der die Sauerstoffugazitäten der Basaltschmelze, d.h. der Eisen-Titan-Oxide und des QFM-Puffers im Gleichgewicht sind, können ein Titanomagnetit ($\text{Mt}_{40}\text{Usp}_{60}$) und ein Ilmenit ($\text{Häm}_{10}\text{Ilm}_{90}$) koexistieren. Bei Abkühlung auf 600°C ergibt sich dann für den QFM-Puffer ein $f\text{O}_2 = 10^{-21}\text{atm}$. Diesem Wert entspricht aber ein Titanomagnetit ($\text{Mt}_{90}\text{Usp}_{10}$) und ein Ilmenit ($\text{Häm}_3\text{Ilm}_{97}$). Der ursprünglich angenommenen Zusammensetzung des Titanomagnetits entspräche bei 600°C ein $f\text{O}_2 = 10^{-23}\text{atm}$. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß der primäre Titanomagnetit bei der Abkühlung in einen magnetitreichen Titanomagnetit mit Ilmenitentmischung in Lamellen parallel (111) oxidiert wird (sekundärer Ilmenit), und, daß gleichzeitig der Ilmenit in einen ilmenitreicheren Ilmenit mit Magnetitentmischung reduziert wird. Letztere Entmischung ist besonders für die Magnetik von Bedeutung, da hierdurch ein starkes Anwachsen der Magnetisierung im Gestein ausgelöst wird. Anhand dieses Beispiels ist ersichtlich, daß die primäre Zusammensetzung der Eisen-Titan-Oxide schon während des ersten Abkühlens des Basaltes normalerweise geändert wird. Lediglich durch rasches Abschrecken kann die primäre Zusammensetzung der Eisen-Titan-Oxide gleichsam eingefroren erhalten bleiben, wovon ja bei der Herstellung einphasiger, synthetischer Titanomagnetite ausgiebig Gebrauch gemacht wird.

Die p_{O_2} - T Bedingungen für Titanomagnetit-Ilmenit-Gleichgewicht wurden ebenfalls an dem vorhandenen Probenmaterial untersucht. Auf Grund der geringen Korngröße, vor allem der Ilmenite, konnten aber nur 7 Proben analysiert werden (siehe auch Eisenach 1978). Aus dem Diagramm von Buddington & Lindsley (1964) wurden für die gemessenen Analysen die entsprechenden p_{O_2} - T Werte entnommen. Diese gewonnenen Werte, eingetragen in die Abb. 5, zeigen nur eine geringe Streuung um die Kurve des QFM-Puffers und nur für den niedrigsten Meßwert

von 810°C ergibt sich eine größere Abweichung. Die Ergebnisse liegen also gut in dem Bereich, der von verschiedenen Bearbeitern bisher für Titanomagnetit-Ilmenit-Gleichgewichte in Ozeanbasalten angegeben wird (Mazullo & Bence 1976, Prinz et al. 1976, Bunch & LaBorde 1976, Ridley et al. 1974). Hoernes & Friedrichsen (1977) ermitteln aus Sauerstoffisotopenuntersuchungen an Magnetit und Plagioklas aus Gesteinen von Leg 37 eine Gleichgewichtstemperatur zwischen 840 und 1180°C.

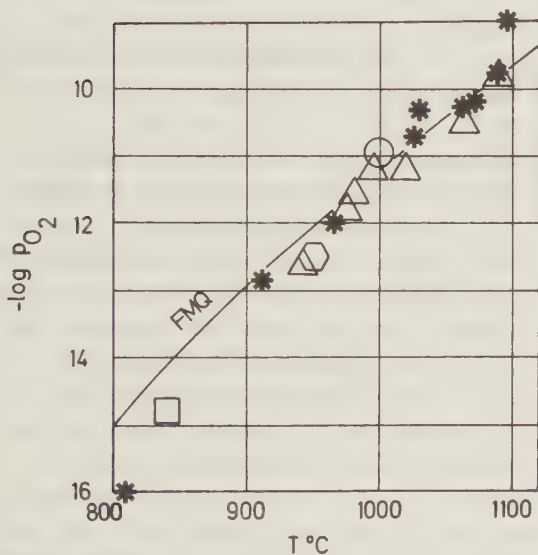


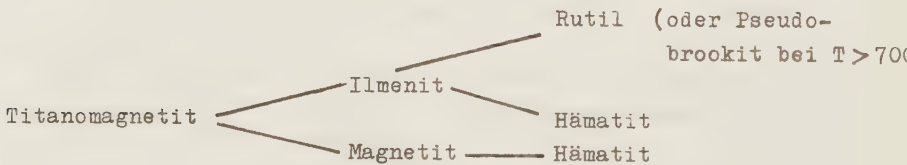
Abb. 5: p_{O_2} -T Bedingungen für Titanomagnetit-Ilmenit Gleichgewichte der Ozeanbasalte. Dreiecke-Mazullo & Bence 1976, Kreise-Prinz et al. 1976, Quadrat-Bunch & LaBorde 1976, Sechsecke-Ridley et al. 1974, Sterne- diese Arbeit. QFM ist die Kurve des Quarz-Fayalit-Magnetit-Puffers.

3.3 DIE OXIDATION

Allgemein werden heute zwei Oxidationstypen, eine Hoch- und eine Tieftemperaturoxidation unterschieden, wobei die Temperaturangaben nur grobe Richtwerte darstellen.

3.3.1 HOCHTEMPERATUR - DEUTERISCHE - OXIDATION

$T > 600^{\circ}\text{C}$



Diese Hochtemperaturoxidation gilt für Basaltlaven (Flows, Sills), die mit dem Luftsauerstoff direkt in Verbindung stehen, d.h. für sehr hohe Sauerstoffugazitäten. Im Inneren mächtiger Basaltlagen, sowohl der Landbasalte als auch der Ozeanbasalte, die vom Luftsauerstoff abgeschirmt sind, sind aber ebenfalls Hochtemperaturoxidationen der Eisen-Titan-Oxide bekannt. Die hohe Sauerstoffugazität in diesen Bereichen ist nach Sato und Wright (1966) und Watkins und Haggerty (1967) durch die thermische Dissotiation von $\text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + 1/2\text{O}_2$ und anschließende partielle Diffusion des H_2 geschaffen. Zugrunde liegt die Vorstellung, daß der Basalt während der Abkühlung einmal ein Stadium durchläuft, in dem der Basalt wie eine semi-permeable Membran wirken dürfte, die den Wasserstoff passieren läßt, den Sauerstoff und die Wassermoleküle aber zurückhält und daher zu einer relativen Sauerstoffanreicherung führt.

Von Ade-Hall et al. (1968) wurde folgende Einteilung der Hochtemperaturoxidation in 6 Oxidationsklassen vorgeschlagen, die sich hauptsächlich am erzmikroskopischen Bild orientiert, d.h. an den Ilmenitlamellen und deren Verteilung im Titanoma-

gnetit:

Klasse 1: einphasiger Titanomagnetit ohne Ilmenitlamellen

" 2: wenige Ilmenitlamellen entlang der (111) Ebenen des magnetitangereicherten Titanomagnetits

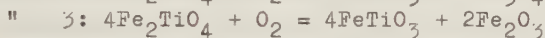
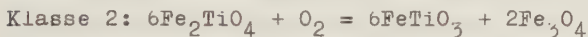
" 3: massenhaft Ilmenitlamellen entlang den (111) Ebenen des Magnetits

" 4: teilweise Zersetzung des Magnetits und der Ilmenitlamellen zu Hämatit und Rutil

" 5: komplette Zersetzung der Ilmenitlamellen zu Hämatit, Rutil und teilweise zu Pseudobrookit

" 6: $\pm$ vollständige Zersetzung des Kornes zu Hämatit, Rutil und Pseudobrookit

Als typische Reaktionsgleichungen für die Klassen 2 und 3 werden folgende Reaktionen angesehen:

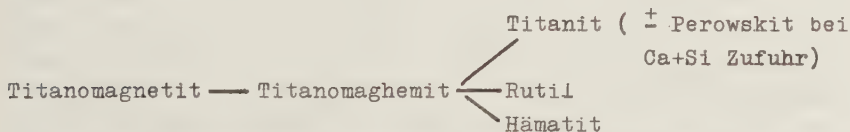


Berechnungen von Verhoogen (1962) zeigen für diese Reaktionen tatsächlich eine zunehmende Sauerstoffugazität:

		$T = 600^\circ\text{C}$	$T = 800^\circ\text{C}$
Klasse 2:	$f\text{O}_2 =$	$10^{-20.8}\text{atm}$	$10^{-15.4}\text{atm}$
" 3:	$f\text{O}_2 =$	$10^{-18.3}\text{atm}$	$10^{-13.0}\text{atm}$

3.3.2 DIE TIEFTEMPERATUROXIDATION

$T < 300^\circ\text{C}$



Der einphasige Titanomaghemit kann dabei als Kationendefektstruktur bis zum maximalen Oxidationsgrad existieren, d.h. bis zur Konode $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{TiO}_5$, (O'Donovan und O'Reilly, 1977). Diese Form der Oxidation wird besonders häufig in den Ozeanbasalten beobachtet (Ozima et al., 1974; Bleil und Petersen, 1977; Ade-Hall und Johnson, 1978; Eisenach, 1978; Johnson,

1977). Die notwendigerweise damit verbundenen Auswirkungen auf die Gesteinsmagnetik werden in einem späteren Kapitel behandelt werden. Entsprechend der Klassifikation der Hochtemperaturoxidation geben Johnson und Hall (1978) auch für die Tieftemperaturoxidation 5 Stadien an:

Stadium 1: nicht oxidierte Titanomagnetite

$T_c = 120 - 160^\circ\text{C}$, $I_s(T)$ Kurve reversibel

- " 2: beginnende Oxidation mit submikroskopischen Sprüngen und Änderungen der Farbe, d.h. heller werden der oxidierten Bereiche

$T_c = 150 - 250^\circ\text{C}$

- " 3: Bildung bogenförmiger Sprünge (Schrumpfungsrisse¹⁾), zum Teil Rotfärbung der umgebenden Silikatmatrix

$T_c = 200 - 300^\circ\text{C}$

- " 4: Aufweitung der Sprünge und teilweise Füllung mit nichtopaquem Material; Rotfärbung der umgebenden Silikatmatrix

$T_c = 300 - 400^\circ\text{C}$

- " 5: $\pm$ vollständige Verdrängung des Kornes durch nicht-opaques Material

T_c um 400°C

Natürlich gibt es Übergänge zwischen den beiden Oxidationstypen, Hoch- und Tieftemperaturoxidation, in dem Sinne, daß eine Hochtemperaturoxidation später noch durch eine Tieftemperaturoxidation überprägt wird.

4. ERZMIKROSKOPIE

=====

4.1 METHODE

Die erzmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem

1) Dieser Terminus wird im Abschnitt das Fe-Emigrationsmodell erläutert.

Leitz-Erzmikroskop (Ortholux II) durchgeführt. Zur Unterscheidung der magnetischen von der unmagnetischen Phase wurde kolloidaler Magnetit auf die polierten Anschliffe aufgetragen. Da für die Tieftemperaturoxidation die Schrumpfungsrisse (siehe Seite 98f.), die sich bis in den submikroskopischen Bereich erstrecken, eine so bedeutende Rolle spielen, wurde an einigen Proben ein spezielles Präparationsverfahren angewandt. Durch die normale Politur entstehen in den obersten Kristallschichten Spannungen und z. T. werden durch den Abrieb feinste Strukturen zugeschmiert. Daher wurde diese oberste stark gestörte, sog. Beilby-Schicht durch Ionenätzung (Soffel & Petersen, 1971) abgetragen, um ein reales Abbild einer beliebigen Schnittfläche durch einen Titanomagnetiten zu erhalten. Ferner wurden für die Untersuchungen der Schrumpfungsrisse in den submikroskopischen Bereich hinein, Aufnahmen am Rasterelektromikroskop (Stereoscan, Cambridge-Instruments) gemacht.

4.2 EINZELMINERALE

4.2.1 CHROMSPINELL

Korngröße: < 5 bis maximal einige 100 μ

Volumenanteil am Gesamtgestein: akzessorisch

Die idiomorphen, kubischen Einsprenglinge treten nur akzessorisch in den Ozeanbasalten auf, eine Tatsache, die insofern erstaunlich ist, als diese Basalte mit einem durchschnittlichen Cr-Gehalt von 200 - 300 ppm nach Hill & Roeder (1974) eine maximale Löslichkeit für Cr in ihrer Schmelze besitzen. Für das Ausbleiben der Chromspinnelle bietet sich nun nach einer Graphik dieser Autoren eine niedrige Sauerstofffugazität an: Beginnt die Kristallisation bei einer angenommenen Temperatur von 1250°C und einer $f_{O_2} = 10^{-9}$ atm, so wird gerade noch das Feld, Olivin + Spinell + Schmelze, im schmalen Temperaturbereich von 1170 - 1210°C geschnitten, das dann von dem Feld, Plagioklas + Pyroxen + Olivin + Schmelze (im Temperatur-

bereich von $1120 - 1170^{\circ}\text{C}$), abgelöst wird. Das heißt bis 1120° existiert nur ein schmales Intervall, in dem Spinelle gebildet werden können. Setzt man nun eine noch niedrigere Sauerstoffkonzentration voraus, so entfällt auch dieses schmale Intervall zur Spinellbildung völlig und erst bei tieferen Temperaturen (ab 1120°C) ist dann wiederum eine Spinellabscheidung möglich, die sich aber in ihrer chemischen Zusammensetzung grundlegend von der bei höheren Temperaturen gebildeten unterscheidet, d.h. es handelt sich um einen eisenreichen Chromspinell. Nach Hill & Roeder (1974) existiert eine Abhängigkeit der Liquiduskurve des Spinells in Abhängigkeit des Gesamtchromgehaltes der Schmelze dergestalt, daß die Liquidustemperatur des Spinells umso tiefer liegt je geringer der Cr-Gehalt der Schmelze ist, bei fixiertem $f\text{O}_2$. Eine Möglichkeit besteht nun nach Graham et al. (1978) darin, daß die Liquiduskurve für Pyroxen vor dem Spinellliquidus geschnitten wird, wodurch ebenfalls die Spinellbildung bei hoher Temperatur untersagt würde. Irvine (1967) und Graham et al. (1978) nehmen an, daß die Pyroxene mit Cr_2O_3 -Gehalten von 0.1 - 1.9 % (Graham et al. 1978) der Schmelze das Cr entziehen und damit die Keimbildung für Chromspinell weitgehend unterdrückt würde.

Die folgenden Abbildungen zeigen typische Strukturen der Chromspinelle, wie sie sich aus den verschiedensten Bohrungen darstellen.

Abb. 6 zeigt einen großen Klinopyroxeneinsprengling, der einen Chromspinell ganz, die übrigen nur z. T. umschließt. Der völlig umschlossene Kristall ist vollkommen homogen und besitzt einen scharfen Rand gegen den Pyroxen. Durch die Barrieren des umgebenden Materials sind solche Körner vor sekundären Veränderungen durch die Schmelze geschützt, d.h. diese Körner besitzen noch die ursprüngliche Zusammensetzung. Die Chromspinelle dagegen, die mit irgendeiner Seite an die Silikatmatrix grenzen, zeigen dort Korrosion und Resorption des Kristalls durch die Fe-Ti-reiche Schmelze. Damit verbunden ist ein Wechsel der chemischen Zusammensetzung von einem Cr- und Al-reichen Zentrum zu einem Fe-reichen Chromspinell in der Randpar-

tie. Diese Beobachtung ist konsistent mit den experimentellen Befunden von Hill & Roeder (1974).

Die Abb. 7 zeigt detailliert den Übergang von einem Cr- und Al-reichen Zentrum über einen Mg-reichen (dunkelgrau) Bereich in den Fe-reichen Chromspinell, der als scharf abgegrenzter Reaktionssaum zu beobachten ist.

Der idiomorphe Kristall in Abb. 8 ist ebenfalls zoniert und zeigt Glas- und Sulfideinschlüsse. Mikrosondenanalysen (Tabelle 2) zeigen eine Anreicherung von Cr, Al und Mg im Zentrum (dunkler Bereich) und eine Anreicherung von Fe, Ti und Mn im Randbereich (hell). Letzterer ist stark magnetisch, wie aufgetragenes Magnetitkolloid demonstriert.

Tabelle 2: Mikrosondenanalysen von Chromspinellen

Proben	373A-7/2(143-146)		395A Daten von Graham et al. 1977 Keine Angaben über den Grad der Zonierung		509
	Zentrum	Rand	Zentrum	Rand	
Elemente gew:%					
Fe	13.81	25.64	13.91	18.48	13.67
Ti	0.29	1.30	0.37	0.79	0.43
Al	15.09	8.62	15.49	13.84	14.89
Mg	12.24	5.32	9.31	7.26	11.62
Mn	0.26	0.35	0.46	0.52	0.17
Cr	20.83	18.73	24.62	24.34	23.51

Eine graphische Verwachsung liegt in Abb. 9 vor, wobei die einzelnen, wurmartigen Fortsätze eine Ummantelung durch einen helleren Spinell zeigen. Das Korn wird als ganzes durch eine später gebildete Chromspinellbarriere abgeschlossen, die ihrerseits an einigen Stellen von Titanomagnetit (fast weiß) gesäumt wird. Dieses Bild einer graphischen Verwachsung darf nicht verwechselt werden mit den Reaktionssäumen der Abb. 1 und 2, die ja ähnliche Bilder liefern, aber sekundären Ursprung haben.

- Abb. 6: Großer, idiomorpher Klinopyroxeneinsprengling mit Chromspinelleinschlüssen, die nur dort, wo diese Einschlüsse mit der Silikatmatrix in Berührung sind, Korrosions- und Resorbtionsspuren durch die Fe-Ti-reiche Schmelze zeigen. Probe ALV 519-3-1
- Abb. 7: Chromspinell mit Zonarbau zeigt deutlich den Übergang von einem Cr-Al-reichen Zentrum über einen Mg-reichen, dunklen Zwischenbereich in einen Fe-reichen Chromspinell, der als prächtiger Reaktionssaum ausgebildet ist. Probe: ALV 519-5-1B
- Abb. 8: Idiomorpher Chromspinell mit Glas und Sulfideinschlüssen. Der graue Cr-Al-reiche Chromspinell im Zentrum geht allmählich in einen blasenreichen, Fe-Cr-reichen, stark magnetischen Rand über. Probe: 373A-7/2(143-146)
- Abb. 9: Graphische Verwachsung von Glas mit Chromspinell. Zum Teil wird das Korn durch eine später gebildete Chromspinellbarriere abgeschlossen, die ihrerseits an einigen Stellen wiederum von Titanomagnetit gesäumt wird. Sehr feine Titanomagnetitskelette in der relativ glasigen Matrix. Probe: 395-18/2(35-37)



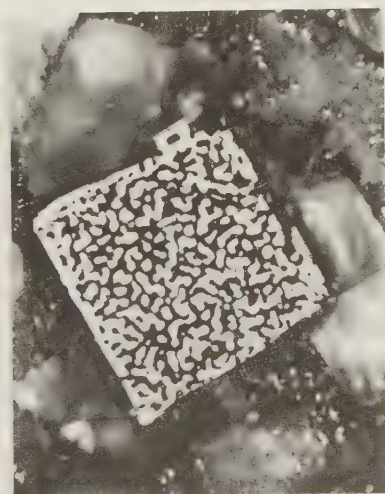
6



7



8



9

100 μ

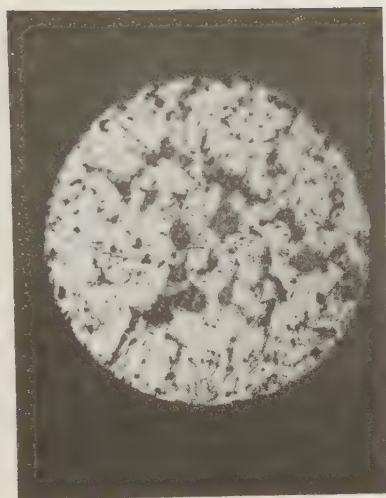
Hälfte der Schmelze auskristallisiert ist. Denkbar ist natürlich auch, daß die Schwefelgehalte von Moore & Fabbi (1971) zu hoch sind und nicht als Durchschnittswerte der ozeanischen Basalte anzusehen sind. Analysen aus dem FAMOUS Gebiet, die Schwefelgehalte von 320 ppm (Aumento, 1969) ergeben, bestätigen diese Vermutung. Ferner zeigen gerade auch hier die weitverbreiteten Sulfidtröpfchen eine Sättigung bzw. Übersättigung der basaltischen Schmelze für wesentlich geringere Schwefelgehalte und bei geringerer Wassertiefe an, im Gegensatz zu Moore & Calk (1971), die eine Sättigung der Schmelze bei einer Wassertiefe von 5000 mtr. (= 0.5 kbar) annehmen. Die durchschnittlichen Schwefelgehalte von 200 - 300 ppm (Leg 37, Famous) und das Auftreten der Sulfidtröpfchen bei Wassertiefen um 2000 mtr. (0.2 kbar) deuten aber eine Sättigung der Schmelze bereits unter geringeren Bedingungen an. Nach dem seitlichen Wegdriften einer Basaltschicht vom Rücken, kann diese nicht mehr Schwefel enthalten, als sie bei der Entstehung am Rücken mitbekommen hat. Höhere Schwefelgehalte von Basalten aus größeren Wassertiefen können daher nur sekundär erworben worden sein. Dem Autor erscheint daher ein primärer Schwefelgehalt von 200 - 300 ppm für Ozeanbasalte am wahrscheinlichsten.

- Abb. 10: Rundliche Sulfidtröpfchen, die aus der Nicht-Mischbarkeit von Sulfid- und Silikatschmelze resultieren. Probe: 395-11/2(100-106)
- Abb. 11 a, b: Großes, kreisrundes Sulfidtröpfchen mit komplexer Zusammensetzung. Hypidiomorphe Magnetite (schwarz) im Sulfidkorn lassen auf eine Tieftemperaturoxidation des ursprünglichen Pyrrhotit zu Pyrit + Magnetit schließen, unter gleichzeitiger Zersetzung in Kupferkies (dunkelgrau) und Pentlandit (lichtgrau). Probe: ALV 518-3-1
- Abb. 12: Ehemaliges, vollständig in Fe-Hydroxid umgewandeltes Sulfidtröpfchen mit konzentrisch angeordneten Titanomagnetitkörnern. Probe: 395A-63/4(137-142)



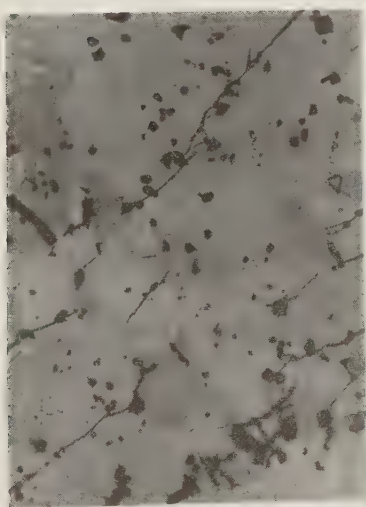
10

50 μ



11a

100 μ



11b

100 μ



12

100 μ

4.2.3 ILMENIT

Korngröße: 5 - 30 μ (arithmetisches Mittel aus Länge und Dicke)
Volumenanteil am Gesamtgestein: 0 - 0.5 %

Hier soll nur der primäre Ilmenit behandelt werden, der in Form von schmalen Leisten in sämtlichen Proben vorkommt. Der relativ geringe Gehalt an Ilmenit in den Ozeanbasalten - nur in site 384 übertrifft er z. T. den des Titanomagnetites - im Gegensatz zu den Landbasalten, dürfte wohl reell sein, aber durch Übersehen der Ilmenite in der sehr feinkörnigen Erzphase noch verstärkt werden. Erschwert wird die Identifikation der Ilmenite oft noch durch pseudomorphes Wachstum nach Titanomagnetit, wie die Abb. 13 zeigt. Die Mikrosondenanalysen ergaben:

Fe	39.23 gew %
Ti	29.34
Al	0.11
Mg	0.37
Mn	0.30
Cr	-

Die Abb. 14 zeigt die Ummantelung einer primären Ilmenitleiste durch später kristallisierten Titanomagnetit, eine Erscheinung, die relativ häufig zu beobachten ist. Eine weitere Ummantelung einer Ilmenitleiste und eines Ilmenitskelettes durch Titanomagnetit stellt die Abb. 15 dar. Das erzmikroskopische Bild und die Mikrosondenanalysen belegen eindeutig einen primären Ilmenit und einen aufgewachsenen Titanomagnetit. Mikrosondenanalysen Probe 395A 14/2; 125-134:

Elemente gew%	Ilmenitleiste ummantelt		Ilmenitskelett ummantelt	
	Ilm	Tim	Ilm	Tim
Fe	39.46	55.47	39.45	54.86
Ti	29.41	14.41	29.62	14.66
Al	0.08	0.53	0.06	0.53
Mg	0.34	0.33	0.40	0.31
Mn	0.23	0.24	0.27	0.26
Cr	-	0.02	0.02	0.02

	Ilmenitleiste ummantelt	Ilmenitskelett ummantelt
Usp. mol%	67.3	68.8
R ₂ O ₃ mol%	8.3	8.1
T (°C)	1060	1050
PO ₂ (atm)	10 ^{-10.2}	10 ^{-10.3}

- Abb. 13: Ilmenitwachstum pseudomorph nach Titanomagnetit. Die Kolloidbedeckung auf den Titanomagnetitkörnern (grau) zeigt eine relativ starke Magnetisierung dieser Körner. Probe: 395A-14/1(87-99)
- Abb. 14: Ummantelung einer primären Ilmenitleiste (dunkelgrau) durch Titanomagnetit. Probe: 395A-32/1(140-150)
- Abb. 15: Ummantelung primärer Ilmenite (dunkelgrau) durch Titanomagnetit. Die Kolloidbedeckung zeigt eine relativ schwache Magnetisierung des Titanomagnetit. Probe: 395A-14/2(125-134)



13



14



15

100 μ

4.2.4 TITANOMAGNETIT

Korngröße: submikroskopisch klein bis einige 100 μ

Volumenanteil am Gesamtgestein: 1 bis maximal 5 Vol %

In den submarinen Basalten stellt Titanomagnetit das Haupterzmineral dar, wobei im Hinblick auf die Landbasalte folgende Tatsachen an den Titanomagnetiten auffallen:

- 1 die sehr geringe Korngröße
- 2 die Kornform, die ausnahmslos Skelette darstellt
- 3 das spärliche Auftreten von Hochtemperaturoxidation
- 4 die fast überall sichtbaren Anzeichen von Tieftemperatur-oxidation

zu 1 und 2: Betrachtet man zunächst die Faktoren, die das Wachstum eines Titanomagnetits beeinflussen, so sind folgende maßgeblich:

- a Temperatur
- b Druck
- c Viskosität der Schmelze
- d Diffusionsgeschwindigkeit für Eisen in der Schmelze
- e Eisengehalt der Schmelze
- f Keimzahl
- g Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze

Wie leicht ersichtlich, ist auf Grund der Vielzahl der Variablen lediglich eine grobe qualitative Betrachtungsweise des Kristallwachstums möglich. Da die meisten untersuchten Proben von Pillowbasalten stammen, also von Basalten, die eine relativ rasche Abkühlung erfahren haben, lassen sich die Punkte 1 und 2 zwanglos durch den Abkühlungsmechanismus erklären. Denn die massenhaft auftretenden kleinen Skelette zeigen, daß die Kristallisation der Titanomagnetite in einem späten Stadium erfolgte, als die Keimbildungszahl bereits sehr hoch, die Diffusionsgeschwindigkeit für Fe in der Schmelze aber bereits gering war, der Gesamtabkühlungsvorgang aber dennoch in einem kurzen Zeitintervall von statten geht. Solche Verhältnisse

sind typisch für Pillowbasalte.

Die Abb. 16 zeigt einen Pillowbasalt, wie er für Ozeanbasalte typisch ist. Andere Bedingungen, hohe Temperatur und langsame Abkühlung verbunden mit einer niedrigen Viskosität der Schmelze und damit hoher Diffusionsgeschwindigkeit für Fe, bei niedriger Keimzahl, sind in idealer Weise gegeben in Sills und mächtigeren Basaltlagen der Ozeanbasalte. Genau dort findet man zwei Korngrößengenerationen, und zwar eine größere mit 50-150 μ (auch hier Skelettform!) und eine kleinere mit 10 μ , wobei die erstere infolge der langsameren Abkühlung innerhalb der dickeren Basaltlage gebildet wurde, d.h. bei noch hoher Diffusionsgeschwindigkeit für Fe und niedriger Keimzahl. Im weiteren Verlauf der Abkühlung wird dann durch eindringendes Meerwasser entlang den Schrumpfungsrissen im Basalt die kleinere Titanomagnetitgeneration auch hier durch plötzliches Abschrecken gebildet (Abb. 17).

Die Skelettform und die geringe Korngröße der Titanomagnetite wird von sämtlichen Bearbeitern (Hall & Fischer 1977, Ade-Hall et al. 1976, Johnson & Hall 1978) als charakteristisch für schnell abgekühlte Pillowbasalte angesehen. Lawley und Ade-Hall (1971) nehmen an, daß für die Skelettbildung der Titanomagnetite eine Kombination von Effekten verantwortlich ist und zwar die rasche Abkühlung der Lava durch das Meerwasser, die Bildung einer glasigen Umgebung um die Spinellkörner und letztlich der hohe hydrostatische Druck. Die Beobachtung der Titanomagnetite in den Ozeanbasalten zeigt aber, daß hier sowohl in den Pillowbasalten (hier rasche Abkühlung), als auch in den mächtigeren Lavaergüssen (hier langsame Abkühlung) die Skelettform der Titanomagnetite dominierend ist. Es besteht lediglich ein Größenunterschied für die Titanomagnetitskelette hinsichtlich der Pillowbasalte (Korngröße $\sim 5\mu$) und der mächtigeren Lavaergüsse (Korngröße z. T. $> 100\mu$). Ganz im Gegensatz dazu dominieren in den Landbasalten die idiomorphen Kornformen der Titanomagnetite. Aus den Beobachtungen kann aber nur gefolgert werden, daß die rasche Abkühlung der Ozeanbodenbasalte nicht allein der entscheidende Faktor zur Bildung der Titano-

magnetitskelette sein kann, sondern daß vermutlich der Druck und vor allem der Sauerstoffpartialdruck eine entscheidende Rolle spielen.

Erstaunlicherweise existiert aber lediglich von Lindley (1926) eine detaillierte Beschreibung der Skelettformen der Titanomagnetite in Basalten. Am Beispiel der Vogelsbergbasalte versuchte er, diese Formen qualitativ zu erklären. Charakteristisch für das Skelettwachstum der Titanomagnetite ist das unterdrückte Wachstum der Flächenmitten der Kristalle. Nur an den vierzähligen Symmetrieachsen, die energetisch am günstigsten sind, wird Material angelagert.

zu 3: Aus dem bisher beschriebenen ist ersichtlich, daß Bedingungen, wie sie für eine Hochtemperaturoxidation der Titanomagnetite nötig sind, nur in den Sills bzw. in den mächtigeren Basaltergüssen gegeben sind (Dissoziation von H_2O und Entgasung von H_2) und folglich, zumindest in der obersten Basaltschicht der Ozeane relativ selten ist (Tabelle 3).

Tabelle 3: Hochtemperaturoxidation in DSDP-Basalten

Leg	Probenzahl	davon mit Hochtemperatur- oxidation
12	6	1
26	25	8
34		2
37	425	3
42	12	1
43	20	9
45	53	5
Famous	38	0

Einschränkend sei hier gesagt, daß diese Annahme für den Atlantik, also für ein slow-spreading-rift System mit Driftraten 1-2cm/a und fast ausnahmslos Pillowbasalten in den obersten 500 mtr. der ozeanischen Kruste zutrifft. Anders dagegen liegen die Verhältnisse bei einem fast-spreading-rift System,

wie dem Pazifik, mit Driftraten von 5cm/a. Auf Grund von Modellen war für letzteren die Existenz von zahlreichen flows angenommen worden, was in jüngster Zeit durch die Bohrungen von Leg 34 und 54 bestätigt werden konnte. Es ist also von daher ein häufigeres Auftreten der Hochtemperaturoxidation von Titanomagnetit im Pazifik zu erwarten.

Die Oxidationsentmischung (Nomenklatur nach Buddington & Lindsley, 1964) infolge der Hochtemperaturoxidation formt in der Regel Ilmenitlamellen (111) des Magnetites. Die folgenden Abbildungen zeigen ansteigende Hochtemperaturoxidation in den Titanomagnetiten. Die Abb. 18 zeigt spindelförmige Ilmenitlamellen, die deutlich entlang den Korngrenzen des Titanomagnetites angeordnet sind. Die Lamellen laufen an den Kreuzungspunkten spitz zu. Diese Erscheinung wird von Haggerty (1976) als typisch für Diffusionsvorgänge, wie die Hochtemperaturoxidation, betrachtet. An den Ilmenit-Titanomagnetitgrenzen ist ganz feiner Hämatit entmischt.

In Abb. 19 und Abb. 20 sind die Ilmenitlamellen in sämtlichen Ebenen (111) des Titanomagnetites angeordnet, wobei auch hier wieder eine Häufung der Lamellen am Kornrand und an den Einschlüssen zu beobachten ist (Oxidationsklasse 3). Die Lamellen sind scharf abgegrenzt gegen den Wirtstitanomagnetit und laufen an den Enden bzw. an den Kreuzungspunkten zweier Lamellen spitz zu.

In Abb. 20 ist eine zeitliche Abfolge der Ilmenitlamellen dergestalt ersichtlich, daß die schmalen Leisten schon entmischt waren als die Breiteren gebildet wurden. Letztere können daher die schmalen Leisten nicht durchdringen, sondern werden von diesen abgeschnitten. Die auffällige Säumung der Titanomagnetite in Abb. 19 und Abb. 20 ist durch Resorption der Titanomagnetite entstanden, so daß jetzt die äußersten Ilmenitlamellen die Körner abgrenzen. Besonders das Hineinspießen der Ilmenitlamellen in die Matrix (Abb. 20) legt diese Deutung nahe.

Das letzte Bild leitet über zu Strukturen, die entstanden sein könnten, wenn sämtlicher Titanomagnetit weggelöst wäre. Besonders bei der Abb. 21 wäre eine solche Entstehung durchaus denkbar, wenngleich eine primäre Abfolge, d.h. eine Ummantelung des Ilmenites durch Titanomagnetit, nicht ausgeschlossen werden kann. Auch die Abb. 22 zeigt eine solche, oft in der Literatur als composite type (Buddington & Lindsley, 1964) beschriebene Struktur, wobei hier eine primäre Anlage am wahrscheinlichsten erscheint. Die graphische Verwachsung von Ilmenit-Glas-Titanomagnetit in Abb. 23 ist dagegen als rein primäre Struktur anzusehen.

- Abb. 16: Typisches Bild der Titanomagnetitskelette eines rasch abgekühlten Ozeanbasaltes. Probe: 395A-57/1(42-53)
- Abb. 17: Zwei Korngrößengenerationen der Titanomagnetitskelette in einem Ozeanbasalt. Probe: 395A-14/1(87-99)
- Abb. 18: Die Hochtemperatur-deuterische-Oxidation eines Titanomagnetitkorns zeigt spindelförmige Ilmenitlamellen, die z. T. von ganz feinem Hämatit gesäumt sind. Probe: 373A-7/1(108-110)
- Abb. 19 und 20: Hochtemperatur-deuterische-Oxidation von Titanomagnetitkörnern in Ozeanbasalten. Die Säumung der Körner mit Ilmenit resultiert aus der geringeren Widerstandsfestigkeit des Titanomagnetit gegenüber einer Resorption durch die Matrix. Körner mit Kolloidbedeckung. Probe: 395A-63/1(0-10)



16

50 μ



17

100 μ



18

50 μ



19

100 μ



20

100 μ

Abb. 21 und 22: Die Parallele Anordnung der Ilmenitleisten, z. T. mit Titanomagnetitummantelung, die entweder eine echte Ummantelung der primären Ilmenitleiste darstellen kann, oder eine Hochtemperaturoxidation, bei der sämtlicher Titanomagnetit später weggelöst wurde.
Proben: 395A-14/2(125-134) und 395A-32/1(140-150)

Abb. 23: Primäre Struktur einer graphischen Verwachsung von Ilmenit-Glas-Titanomagnetit. Probe: 395A-32/1(140-150)



21

100 μ



22

100 μ



23

50 μ

zu 4.: Die folgenden Aufnahmen geben einen Überblick über die fortschreitende Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite, wobei für die Zuordnung zu den einzelnen Oxidationsstadien, aufgrund der Nomenklatur von Johnson & Hall (1978), nur die Farbänderungen und die Ausbildung der Schrumpfungsrisse verwendet werden. Der Vorteil dieser Klassifikation liegt darin, daß die Kriterien hierfür jederzeit unter dem Erzmikroskop beobachtet werden können. Wie eine Behandlung mit Ionenätzung an einigen Proben zeigt, ist hierdurch sowohl ein qualitativ als auch quantitativ besseres Ergebnis zu erreichen und es ist daher einschränkend festzustellen, daß ohne eine derartige Spezialbehandlung nur ein Bruchteil der tatsächlich vorhandenen Schrumpfungsrisse beobachtet werden kann, was für eine Einteilung in die entsprechenden Oxidationsstadien natürlich berücksichtigt werden muß.

Stadium 1

Die Abb. 24 zeigt nicht oxidierte, stöchiometrische Titanomagnetitskelette in der zum größten Teil noch glasigen Matrix.

Stadium 2

Als typisches Kennzeichen des Stadiums 2 darf die Veränderung der ursprünglich homogenen, mittleren, braungrauen Farbe angesehen werden. Die oxidierten, d.h. die helleren, stärker reflektierenden Partien nehmen ihren Ausgang zumeist von den Korngrenzen und den bereits vorhandenen Schrumpfungsrissen, wie die folgenden Abb. 25, Abb. 26, Abb. 27 zeigen. In den beiden letzten Abb. 26 und 27 ist darüber hinaus eine Verfärbung, d.h. Oxidation, in größeren Arealen zu sehen, die hier unabhängig von Schrumpfungsrissen im Korninneren beginnt. Verfärbungen durch Oxidation, wie sie in diesen Abb. zu sehen sind, scheinen auf die Anfangsstadien der Tieftemperaturoxidation beschränkt, weitere Oxidation drückt sich dann in einer Zunahme der Schrumpfungsrisse aus. Durch den Auftrag von kolloidalem Magnetit kann zugleich demonstriert werden, wie die Intensität der Magnetisierung von den nicht bzw. kaum oxidierten Bereichen zu den hellen, stark oxidierten Bereichen ab-

nimmt. Somit machen diese Aufnahmen eine stetige Abnahme der Magnetisierung mit fortschreitender Tieftemperaturoxidation rein qualitativ plausibel.

Darüber hinaus belegen die Mikrosondenanalysen der stärker oxidierten, helleren - und der kaum oxidierten, dunkleren Bereiche einen Wechsel in der chemischen Zusammensetzung. (Siehe dazu Abb. 26 und 27 und Tabelle 4 und 5). Die Analysen bestätigen eine starke Abnahme für Fe in den oxidierten Bereichen, aber eine schwache Zunahme der Mg- und Al-Gehalte in dem nicht oxidierten Bereich. Dagegen zeigen Ti und Mn etwas höhere Gehalte in den oxidierten Partien. Ganz ähnliche Ergebnisse erhielten Prevot et al. (1968). Den Autoren zufolge wird der Anstieg der Ti- und Mn Gehalte in den oxidierten Bereichen durch eine teilweise Besetzung der Fehlstellen in diesen Bereichen durch ebendiese Kationen erwirkt. Unklar bleibt dabei freilich, ob diese Kationen von den nicht oxidierten Bereichen des Titanomagnetiten oder von außen in die oxidierten Bereiche des Titanomagnetiten diffundieren. Ebenso bleibt das Fe-Defizit der oxidierten Bereiche nach dieser Arbeit unklar. Möglicherweise ist aber der geringe Anstieg der Ti- und Mn-Gehalte in den oxidierten Partien nur scheinbar und allein durch die hier bereits stattgefundene Gitterschrumpfung zu erklären.

Auf jeden Fall aber bestätigt der starke Fe-Verlust in den oxidierten Partien die schon von verschiedenen Bearbeitern (z. B. Ade-Hall et al. 1976, Honnorez et al. 1978) aufgrund erzmikroskopischer Beobachtungen gewonnene Vermutung einer Fe-Emigration aus den Titanomagnetiten in die umgebende Silikatmatrix. Bei der Tieftemperaturoxidation der in der Natur vorkommenden Titanomagnetite ist also nicht, wie bisher angenommen wurde, eine Umverteilung des Fe im Titanomagnetit selbst, von dem oxidierten Bereich in den Kornrand der Fall, (dies wäre ja genau eine Inversion des beobachteten und analysierten Bildes) der tatsächliche Oxidationsvorgang, sondern eine Fe-Emigration aus dem Kristall in die umgebende Silikatmatrix.

Stadium 3.

Dieses Stadium ist durch die starke Zunahme der bogenför-

migen Schrumpfrisse gekennzeichnet, ganz im Gegensatz zu den Spaltrissen, die definierten, kristallographischen Flächen folgen. Die Schrumpfrisse nehmen ihren Ausgang vorzugsweise von den Korngrenzen, einspringenden Ecken und Einschlüssen im Korn. Die Konzentration der Sprünge an diesen Stellen weist deutlich auf maximale Spannungen in diesen Bereichen hin (siehe Abb. 28). In der Abb. 29 werden die Schrumpfrisse z. T. mit Sulfid (vermutlich Pyrit) gefüllt. Einige Ilmenitlamellen parallel den Korngrenzen zeigen für dieses Korn darüber hinaus eine Hochtemperaturoxidation (Klasse 2) an. Die Abb. 30 a, b zeigt nochmals ein großes Titanomagnetitskelett mit einigen Ilmenitlamellen (Klasse 2) und typischen Schrumpfrissen. Sehr deutlich sind hier die charakteristische Verästelung und die allmähliche Aufweitung der Schrumpfrisse zu sehen.

Stadium 4

In diesem Stadium werden die Körner mehr und mehr von Schrumpfrissen durchzogen, die ihrerseits immer breiter werden und zum Teil mit Sulfiden bzw. nicht opakem Material gefüllt werden, wie die folgenden Abb. 31 a, b und Abb. 32 zeigen. Insbesondere ist die sekundäre Füllung der Schrumpfrisse (siehe Abb. 32) ein deutlicher Beweis dafür, daß die Titanomaghemit im Verlauf der Tieftemperaturoxidation immer mehr ein offenes System darstellen und daher intensive Reaktionen zwischen Meerwasser und Titanomaghemit möglich sind. Nimmt man nun eine Fe-Emigration aus dem Spinell als den eigentlichen Oxidationsmechanismus an, so sollte ab dem Zeitpunkt, da die Schrumpfrisse ein offenes System für Meerwasser bilden, die Oxidation beschleunigt werden.

Stadium 5

Die Abb. 33 zeigt Körner, die vollständig mit Schrumpfrissen durchzogen sind. Ein Titanomagnetitkorn ist mit einem rötlichen Halo umgeben, was sehr deutlich auf eine Fe-Emigration aus dem Korn in die umgebende Silikatmatrix hinweist (Ade-Hall 1976, Johnson 1978). Die fortschreitende Ausbildung der Schrumpfrisse führt in diesem Stadium dann zu schwammartigen Skeletten, wie in Abb. 34 und letztlich zur Auf-

lösung der Körner.

Die folgenden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop demonstrieren die Bildung der Schrumpfungsrisse in den Titanomagnetiten bis in den submikroskopischen Bereich hinein (siehe Abb. 35 a und 35 b).

- Abb. 24: Primäre Titanomagnetitskelette des Tieftemperaturoxidationsstadiums 1. Probe: 395-18/2(31-33)
- Abb. 25: Stadium 2. Titanomagnetitskelett mit feinen Schrumpfungsrissen und unregelmäßigen, helleren Bereichen infolge der Tieftemperaturoxidation. Probe: 332A-37-1-4
- Abb. 26: Stadium 2. a) Titanomagnetitskelett mit Bereichen unterschiedlicher Oxidation, sichtbargemacht durch Kolloidbedeckung.
b) Mikrosondenanalysen der unterschiedlich oxidierten Bereiche zeigen eine drastische Fe-Verarmung in den oxidierten Bereichen. Probe: 395A-14/2(125-134)

Tabelle 4: Mikrosondenanalysen der teilweise oxidierten Probe 395A-14/2(125-134)

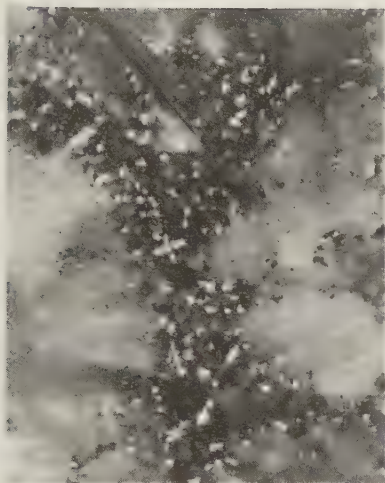
Analysenpunkte

Elemente gew%	1	2	3
Fe	55.13	59.54	52.33
Ti	13.44	12.92	12.72
Al	0.69	0.96	0.80
Mg	0.33	0.36	0.40
Mn	0.14	0.23	0.23
Cr	-	-	-

Elemente atom%*

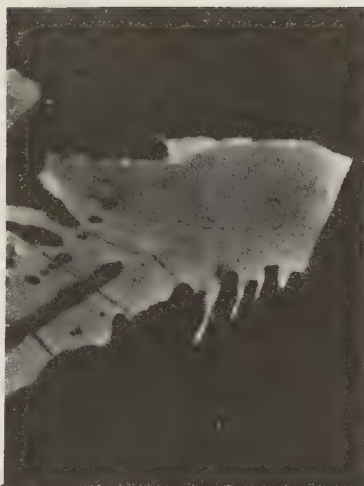
Fe	73.3	79.2	78.5
Ti	20.9	20.1	19.7
Al	1.0	1.3	1.1
Mg	1.0	1.1	1.2
Mn	0.3	0.3	0.3

* = atom% entsprechend der totalen Kationensumme eines stöchiometrischen Titanomagnetit $\text{Fe}_{2.27}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_4$. Dies ist ein Maß für das Kationendefizit des Spinells (siehe auch Prevot et al. 1968).



24

50 μ



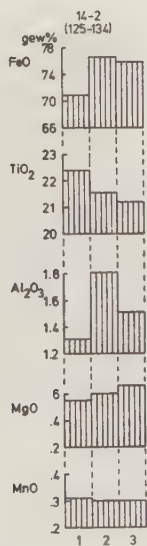
25

25 μ



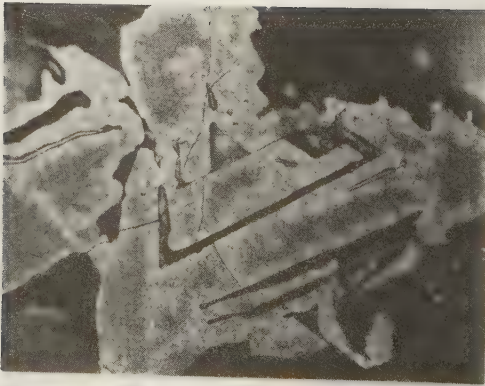
26a

100 μ



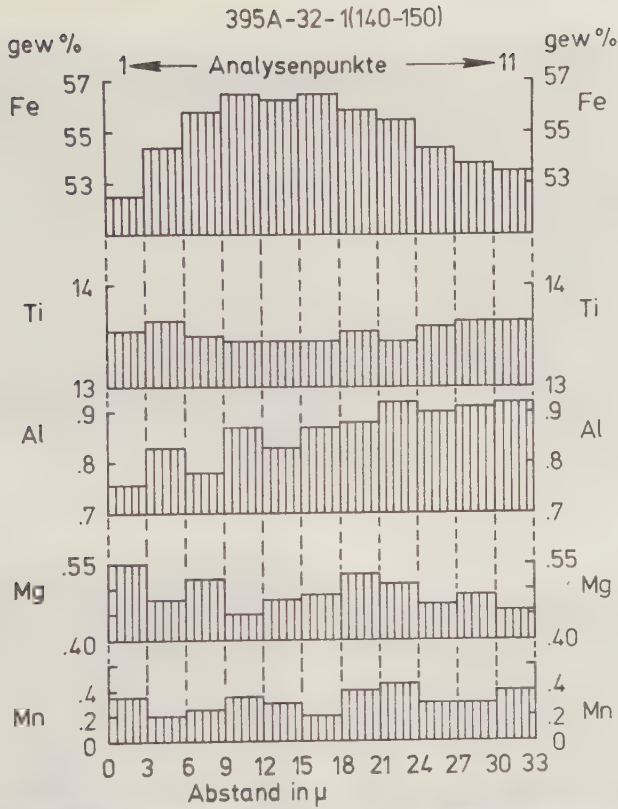
26b

Abb. 27: Stadium 2. a) Großes Titanomagnetiskelett mit Bereichen unterschiedlicher Oxidation. Die Kolloidbedeckung (27a, 27d) zeigt die Bereiche mit starker Magnetisierung (dunkel), d.h. die Bereiche keiner, oder höchstens schwacher Oxidation.
In (b) ist die chemische Zusammensetzung (siehe auch Tabelle 5) des Profiles 1-11 angegeben, dargestellt in der Abb. 27 c.

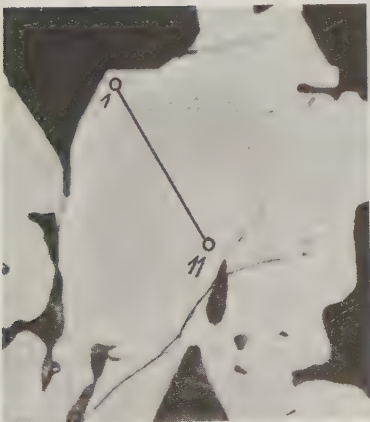


27a

100 μ



27b



27c

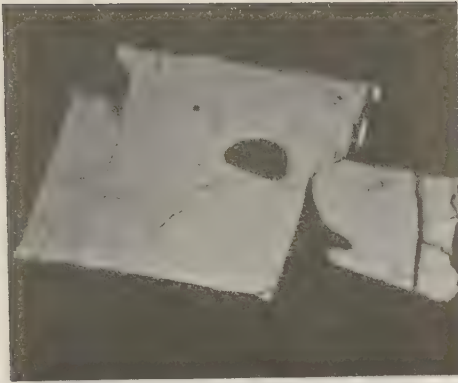


27d

50 μ

Tabelle 5: Mikrosondenanalysen eines oxidierten Titanomagnetit

395A, 32/1(140-150)												
Probe	Analysenpunkte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Elemente gew. %												
Fe		52.52	54.39	55.79	56.45	56.25	56.46	55.91	55.48	54.42	53.75	53.52
Ti		13.58	13.82	13.53	13.44	13.44	13.41	13.64	13.42	13.72	13.75	13.73
Al		0.76	0.83	0.78	0.87	0.83	0.87	0.88	0.92	0.90	0.91	0.92
Mg		0.55	0.48	0.52	0.45	0.48	0.49	0.53	0.51	0.47	0.49	0.46
Mn		0.23	0.20	0.21	0.23	0.22	0.20	0.24	0.25	0.22	0.22	0.24
Cr		0	0.05	0	0	0	0	0.05	0.04	0	0	0
Total		67.64	69.77	70.83	71.44	71.22	71.43	71.25	70.62	69.73	69.12	70.93
Elemente atom%												
Fe		69.8	72.4	74.2	75.1	74.8	75.1	74.4	73.8	72.4	71.5	71.2
Ti		21.0	21.4	21.0	20.9	20.9	20.8	21.2	20.8	21.2	21.3	21.4
Al		1.0	1.1	1.0	1.2	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3
Mg		1.7	1.5	1.6	1.4	1.5	1.5	1.6	1.6	1.4	1.5	1.4
Mn		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Cr		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
rel. Total		93.8	96.8	98.1	98.9	98.6	98.9	98.7	97.8	96.6	95.9	95.6



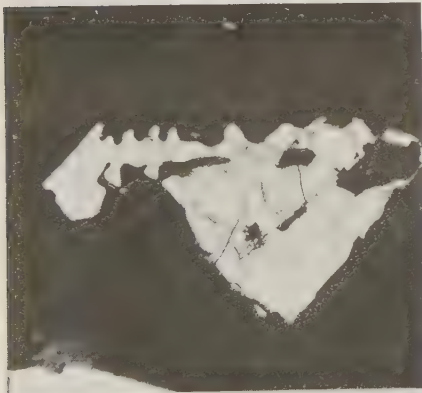
28

100 μ



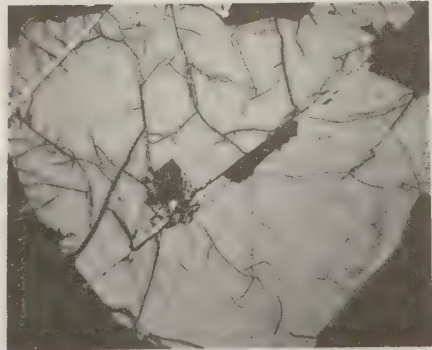
29

100 μ



30a

100 μ



30b

100 μ

Abb. 28: Stadium 3. Die Schrumpfungsrisse in den Titanomagnetiten zeigen die charakteristische Bogenform. Deutlich und Abb. ist die Zunahme der Schrumpfungsrisse mit zunehmender
30 a, b: Oxidation; Proben: 417D-68/5(89-92); 395A-63/1(0-10);
417D-69/2(35-37)



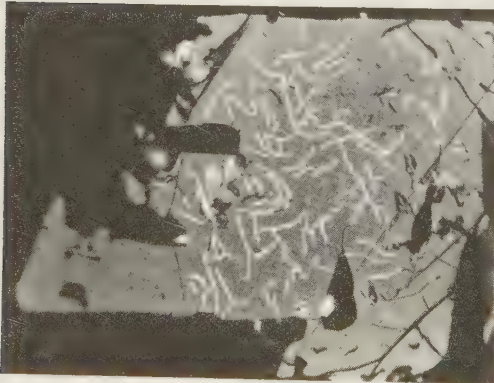
31a

100 μ



31b

100 μ



32

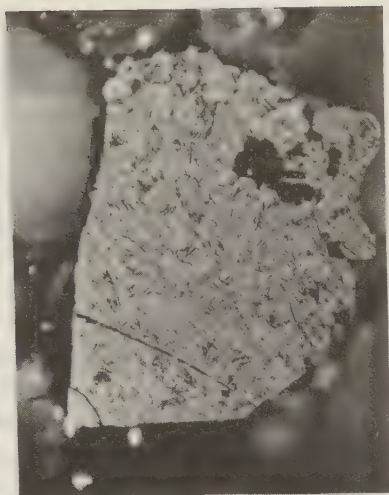
Abb. 31 a, b und 32: Stadium 4. Die Aufweitung und Füllung der Schrumpfungsrisse z. T. mit Sulfid zeigt deutlich, daß die Schrumpfungsrisse auch für Meerwasser offen sind. Proben: 417D-68/3(64-66) und 373A-OB-2

- Abb. 33 und 34: Stadium 5. Die Zunahme der Schrumpfrungsrisse führt zur Entwicklung schwammartiger Titanomagnetit-skelette. Der rötliche Halo um ein Titanomagnetit-korn weist auf eine Fe-Auswanderung aus dem Spinellgitter in die umgebende Silikatmatrix hin. Proben: 395A-63/4(115-122) und 417D-68/3(64-66)
- Abb. 35 a, b: Die Aufnahmen mit dem Rasterlektronenmikroskop zeigen die Existenz der Schrumpfrungsrisse bis in den submikroskopischen Bereich hinein. Probe: 387-50/1 (22-25)



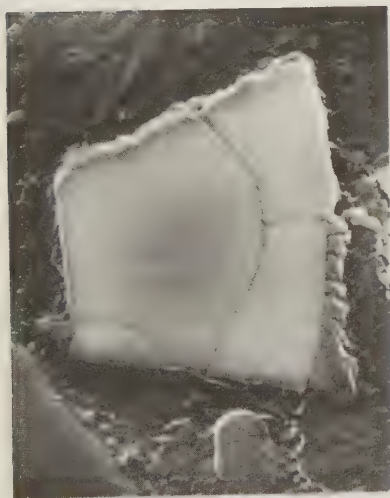
33

100 μ



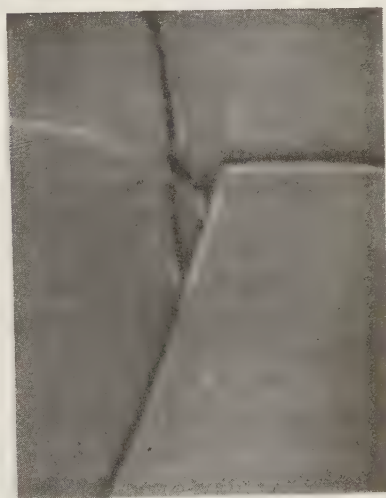
34

100 μ



35a

10 μ



35b

1 μ

5. ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGS- =====

METHODEN

=====

Um die Veränderungen durch die fortschreitende Tieftemperaturoxidation zu erforschen, war es nötig, einmal die dafür maßgeblichen Größen (chemische Zusammensetzung der Titanomagnetite, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ Verhältnis, Curie-Temperatur, Gitterkonstante) zu bestimmen und zueinander in Beziehung zu setzen. Das Schwergewicht der Untersuchungen lag dabei in der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Titanomagnetite in den Ozeanbasalten, da deren Zusammensetzung aus den bisher spärlich vorliegenden Analysen nur unzulänglich bekannt ist (siehe Tabelle in Johnson und Hall, 1978). Ferner sollte auch die chemische Zusammensetzung der Gesamtgesteine und vor allem deren $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis bekannt sein. Hierbei wurde, wie bei den übrigen Kenngrößen auch, zum Teil auf Literaturdaten zurückgegriffen.

5.1 MIKROSONDE

Aus Gründen der Strahlgeometrie einer Mikrosonde ist eine Mindestgröße der zu analysierenden Körner nötig, die bei etwa $10\ \mu$ liegt, um Matrixeffekte - d.h. die Anregung von Elementen aus der Matrix und damit auch deren Messung - zu vermeiden (Creer und Ibbetson, 1970). Zum genaueren Studium der theoretischen Grundlagen der Mikrosondenanalysen sei hier auf die Spezialliteratur verwiesen (Birks, 1963; Theisen, 1965; Malissa, 1966; Heinrich, 1966). Vom gesamten untersuchten Probenmaterial eigneten sich daher nur 33 Proben wegen ihrer etwas größeren Körner ($\geq 10\ \mu$) der Eisen-Titan-Oxide für die Analyse an der Elektronenstrahlmikrosonde (Geoscan, Cambridge Instruments; SEMQ, ARL). Analysiert wurden die Elemente Fe, Ti, Al, Mg, Mn und Cr. Si wurde nur gemessen, um Matrixeffekte zu kontrollieren. Vanadium konnte aufgrund der Koinzidenz von $V_{K\alpha}$

mit $Ti_{k\beta}$ im Rahmen dieser Arbeit nicht analysiert werden. Die Mikrosonden besitzen 2 (Geoscan) bzw. 5 (ARL) vollfokussierende Spektrometer. An der ARL-Sonde war es somit möglich, 5 Elemente simultan an genau einem definierten Punkt zu messen. Dies war eine Voraussetzung dafür, quantitative Profile, d.h. Vollanalysen an einem Punkt mit einer Schrittweite von 3μ , über oxidierte und nicht oxidierte Bereiche innerhalb eines Titanomagnetitkornes zu legen. Zur Korrektur der Meßwerte standen entsprechende Rechenprogramme zur Verfügung: QPGB3P-Geoscan; QMIN-ARL, nach Bence und Albee, 1968). Beide Rechenprogramme beinhalten Korrekturen für die Gerätedrift, Atomnummer, Absorption, Fluoreszenz und Totzeit. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Arbeitsbedingungen an den beiden Geräten:

Tabelle 6:

Technische Bedingungen	Geoscan	ARL
Beschleunigungsspannung (kV)	20	15
Strahlstrom (μA)	50-60	50
Probenstrom (nA)	-	40 auf 100% Al_2O_3
Strahldurchmesser (μ)	2	1
Abnahmewinkel ($^\circ$)	75	52.5
Messzeit (s)	20	20
Spektrometer	2	5
Korrekturprogramme	QPGB3P	QMIN

Als äußere Standards wurden sowohl Reinelemente als auch eigens hergestellte, synthetische Titanomagnetite - nach Angaben von Petersen (1976) - verwendet. Das Herstellungsverfahren für synthetische Titanomagnetite ist ausführlich bei Bleil (1973) und Hauptmann (1974) beschrieben. Besonders für die Bestimmung von Al und Mg in den natürlichen Titanomagnetiten erwiesen sich die synthetischen Referenzproben als vorteilhaft, da bei Messungen gegen Reinelemente prinzipiell immer höhere Werte gemessen werden. Darüber hinaus dienen die synthetischen Produkte dazu, die Curie-Temp. und die Gitterkonstanten für stöchiometrische Titanomagnetite, die daneben noch Al, Mg,

und Cr enthalten, festzulegen. Die Angaben in der Literatur über Curie-Temp. und Gitterkonstanten beziehen sich nämlich fast ausschließlich auf reine Titanomagnetite, die nur Fe und Ti enthalten. Die nachfolgende Tabelle gibt die chemische Zusammensetzung, die Curie-Temp. und die Gitterkonstanten der hier verwendeten synthetischen Titanomagnetite an:

Tabelle 7: Zusammensetzung, Curie-Temperatur und Gitterkonstanten der Referenzproben

Elemente (Atomzahlen)	α_1	α_2	α_3	α_4	X
Fe	2.23	2.29	2.28	2.62	2.24
Ti	.61	.64	.52	.38	.62
Al	.05	.03	.08	-	.05
Mg	.11	.04	.12	-	.07
Mn	-	-	-	-	.01
V	-	-	-	-	.01
Gitterkonstante					
a (Å)	8.475	8.483	8.457	8.444	8.478
Curie-Temp. (°C)	116	103	172	320	105

Tabelle 8: Mikrosondenanalysen der Titanomagnetite (Fortsetzung)

Leg Site	Probe	Alter $\times 10^6$ a	Fe	Ti	Al gew%	Mg	Mn	Gr	Total	rel. Total atom %	Fe Ti+Al+Mg+Mn	T _c (°C)
45 395A	64/1 157-142	7	55.66	13.38	0.70	0.71	0.49	0.03	70.97	99.6	3.64	210
45 395A	64/2 109-112	7	52.13	12.81	0.97	0.24	0.52	0.01	66.68	93.5	3.59	500
45 395	11/2 100-106	7	54.86	12.09	1.10	0.61	0.46	0.04	69.16	97.2	3.85	150
46 396B	15/2 120-122	9	55.15	11.38	1.39	0.71	0.46	0.04	69.13	97.8	3.96	185
46 396B	15/4 59.61	9	53.07	12.09	1.01	0.52	0.56	0.02	67.27	94.2	3.74	233
54 428A	5-2-5D	2-2.5	55.85	12.52	0.91	0.63	0.51	0.03	70.45	98.8	3.83	160
54 428A	5-2-6A	2-2.5	54.87	12.81	0.96	0.60	0.64	0.03	69.91	98.3	3.66	160
54 428A	5-4-6	2-2.5	55.73	13.92	1.02	0.65	0.74	0.04	72.10	101.6	3.41	153
54 428A	7-2-6	2-2.5	55.49	12.98	1.30	0.74	0.42	0.03	70.96	100.4	3.59	225
54 429A	3-1-6	4.6	54.76	12.85	1.07	0.74	0.46	0.02	69.90	98.6	3.62	86

* = atom% entsprechend der totalen Kationensumme eines stöchiometrischen Titanomagnetit $\text{Fe}_{2.27}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.05}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_4$. Dies ist ein Maß für das Kationendefizit der hier untersuchten Spinelle (siehe auch Prevot et al. 1968).

Tabelle 9: Mikrosondenanalysen der Ilmenite

Leg Site	Probe	Alter	Fe	Ti	Al	Mg gew%	Mn	Cr	Total	Usp* mol%	R ₂ O ₃ * mol%	P ₂ O ₅ * atm	T * °C
42	373A	5	36.48	28.55	0.05	1.21	0.05	0.01	66.95	62.9	9.0	10 ^{-10.3}	1025
43	384	105	37.94	25.90	0.27	0.28	0.45	0.01	64.85	64.5	12.6	10 ^{-9.8}	1075
		118-120											
43	384	22/2	32.47	29.72	0.02	0.51	0.52	0.02	63.26	65.0	--	--	--
		56-58											
43	384	220CC	36.61	28.17	0.05	0.51	0.48	0.02	66.0	73.5	8.2	10 ^{-9.0}	1080
		146-148											
45	395A	14/1	35.95	30.65	0.11	0.30	0.19	0.05	67.33	68.4	1.9	10 ^{-16.0}	810
		87-99											
45	395A	14/2	39.39	29.45	0.09	0.37	0.27	0.01	69.58	66.1	8.6	10 ^{-10.7}	1020
		125-134											
45	395A	32/1	37.43	29.89	0.09	0.56	0.26	-	58.23	65.2	5.9	10 ^{-12.0}	955
		140-130											
45	395A	63/1	36.66	29.24	-	0.19	0.20	-	66.29	62.9	4.6	10 ^{-12.9}	910
		0-10											

* = Daten resultieren aus den entsprechenden Titanomagnetit- und Ilmenitanalysen

5.2 DIE BESTIMMUNG DES $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ -VERHÄLTNISSES

Der Oxidationsgrad, d.h. das $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, wurde an separierten Titanomagnetiten und am Gesamtgestein durchgeführt. Für die Bestimmung des Fe^{2+} wurde das Gesteinspulver in einer Mischung aus Fluß- und Schwefelsäure unter Schutzgasatmosphäre aufgeschlossen. Der FeO-Gehalt wurde dann durch Titration mit Kaliumdichromat, der Gesamteisengehalt durch Spektralphotometrie bzw. durch Atomabsorptionsspektralanalyse (AAS, Pye Unicam SP1900) bestimmt. Da sich bislang aus der Literatur kein Hinweis auf nennenswerte Ti^{3+} -Gehalte in den Titanomagnetiten ergibt, konnte die Fe^{2+} -Bestimmung in der beschriebenen Form durchgeführt werden, denn Fehlmessungen, hervorgerufen durch die Oxidation des Ti^{3+} zu Ti^{4+} , können somit ausgeschlossen werden.

Dagegen ist bei Schorlomit, die Ti^{3+} -Ionen enthalten, eine Fe^{2+} -Bestimmung in dieser Form nicht möglich.

5.3 SEPARATION DER TITANOMAGNETITE

Vor allem die Separation der Titanomagnetite aus den Ozeanbasalten erwies sich aufgrund der geringen Korngrößen (um 5μ) und der geringen Substanzmengen (45g), bei durchschnittlich 1Vol.% Titanomagnetitgehalt, als äußerst schwierig und langwierig. Durch Anwendung kombinierter Methoden konnte dieses Problem hinreichend gelöst werden. Beim ersten Trennungsgang wurde die magnetische Phase mittels eines Handmagneten aus einer Acetonsuspension extrahiert. Diese Prozedur erfolgte in einem Ultraschallbad, um größte Akkumulation der Partikel zu vermeiden und wurde 5-mal, in einigen Fällen 10-mal wiederholt. Anschließend wurde eine Schwereretrennung mit Clericislösung in einer Zentrifuge durchgeführt. Dennoch ist der erzielte Reinheitsgrad im Durchschnitt nur etwa 50%. Grund dafür sind die außerordentliche Feinheit und die Skelettform der Titanomagnetitkristalle.

5.4 GITTERKONSTANTEN

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten an den synthetischen, als auch an den separierten Titanomagnetiten wurden Debeye-

Scherrer Aufnahmen gemacht. Bei der Auswertung diente ein nachgeschaltetes graphisches Verfahren nach Tabellenwerten von Nelson und Riley (1945) zur genaueren Ermittlung des Mittelwertes der Gitterkonstanten.

5.5 CURIE-TEMPERATUR

Die Curie-Temp. wurden zum Teil ebenfalls der Literatur entnommen, zum überwiegenden Teil aber wurden die Messungen von Priv. Doz. Dr. N. Petersen am Institut für Allg. und Angew. Geophysik der Ludwigs-Maximilians-Universität München im Rahmen des DSDP durchgeführt und dem Verfasser dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Zum Meßverfahren siehe Petersen et al. (1978).

6. C U R I E - T E M P E R A T U R U N D A N D E R E =====

P A R A M E T E R D E R O Z E A N B A S A L T E =====

6.1 CURIE-TEMPERATUR UND CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER TITANO-MAGNETITE

Aus Untersuchungen von Akimoto et al. (1957), Uyeda (1958), Oziwa und Larson (1970) und Bleil (1973) ist bekannt, daß eine Abhängigkeit der Curie-Temp. vom Ulvöspinellgehalt der Titanomagnetite besteht und zwar mit steigendem Ulvöspinellgehalt zu niedrigen Curie-Temp. hin. Dies bedeutet aber, daß die Curie-Temp. durch das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis bestimmt wird. Damit muß es möglich sein, den Oxidationsgrad oxidierten Titanomagnetite mit Kationendefektstruktur, der ja ebenfalls durch das $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis gekennzeichnet ist, durch die Curie-Temp. anzugeben. Oziwa und Sakamoto (1971) und Readman und O'Reilly (1972) konnten denn auch in ihren Arbeiten eine klare Abhängigkeit der Curie-Temp. vom Oxidationsgrad der Titanomagnetite

aufzeigen, wobei die Curie-Temp. mit zunehmendem Oxidationsgrad ansteigen. Diese gefundene Beziehung gilt streng genommen nur für reine Titanomagnetite. Für natürliche Titanomagnetite, die als hauptsächlichste Verunreinigungen Al und Mg enthalten, gestaltet sich diese Beziehung etwas komplizierter, da mit steigendem Mg- und vor allem Al-Gehalt die Curie-Temp. generell abnimmt (Richards et al., 1973). Bei einem $\pm$ konstanten Gehalt an Mg und Al bleibt aber der Trend der Curie-Temp. in Abhängigkeit vom Oxidationsgrad erhalten, nur ist die Kurve, bedingt durch die andere Ausgangszusammensetzung, zu niedrigeren Curie-Temp. verschoben. Weil die Curie-Temp. einen so guten Indikator für Oxidationsprozesse darstellt, wurde sie daher als Referenzgröße gewählt, gegen welche sämtliche anderen Größen (Alter, chemische Zusammensetzung, Gitterkonstante usw.) aufgetragen wurden.

6.1.1 T_C - Fe

Aus der Abb. 36 geht eine deutliche Abnahme des Gesamtseingehaltes der Titanomagnetite mit zunehmender Curie-Temp. hervor. Ähnlich stellen auch Johnson und Melson (1978) eine Fe-Abnahme mit steigender Curie-Temp. fest und rücken damit von der bisher vertretenen Vorstellung des konstanten Fe/Ti-Verhältnisses während der Tieftemperaturoxidation ab. Die Korrelationsgerade ergibt für einen extrapolierten, stöchiometrischen Titanomagnetit einen Fe-Gehalt von 56.8Gew% und eine Curie-Temp. von 125°C. Für eine Curie-Temp. von 400°C ergibt sich ein Fe-Gehalt von 49.0Gew%. Ein Ansteigen der Curie-Temp. um 300°C ist demzufolge mit einem Fe-Verlust um 7.8gew% verbunden, wie die Graphik zeigt. Dieser Befund ist Ausdruck einer Fe-Emigration aus dem Gitter der Titanomagnetite während der Tieftemperaturoxidation und bestätigt die erzmikroskopischen Beobachtungen einer Rotfärbung der Silikate in unmittelbarer Nähe oxidiertter Titanomagnetitkörner (Ade-Hall et al. 1976). In ebenso überzeugender Weise wird die Fe-Emigration an einzelnen Titanomagnetitkörnern deutlich, die nur teilweise

maghemitisiert sind (siehe dazu Abb. 26 und 27).

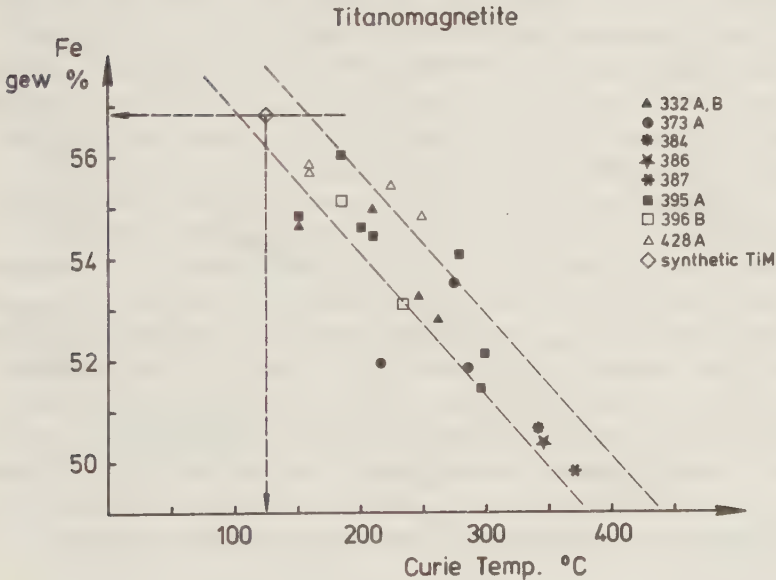


Abb. 36: Mikrosondenanalysen der Titanomagnetite aus tholeiitischen Ozeanbasalten aufgetragen gegen die Curie-Temp. T_c , wobei Proben mit Anzeichen einer Hochtemperatur-oxidation unberücksichtigt bleiben. Die Curie-Temp. gibt den Oxidationsgrad der Titanomagnetite an: je höher T_c , desto höher der Oxidationsgrad. Es ergibt sich eine deutliche Fe-Abnahme mit zunehmender Oxidation. In der Abb. ist ebenfalls die chemische Zusammensetzung und Curie-Temp. eines synthetischen Titanomagnetit eingetragen, welche für die ursprüngliche Zusammensetzung der stöchiometrischen Titanomagnetite der Ozeanbasalte extrapoliert wurde.

6.1.2 T_C - Mg

Mg gegen die Curie-Temp. aufgetragen ergibt eine schwache Korrelation, die aber doch als Trend abnehmenden Mg-Gehalt bei zunehmender Curie-Temp. erkennen läßt (Abb. 37). Nun ist aber bekannt, daß eine Abnahme des Mg-Gehaltes ebenfalls ein Ansteigen der Curie-Temp. verursacht (Richards et al. 1973). Nach diesen Autoren beträgt die Curie-Temp. für einen stöchiometrischen Titanomagnetit ($\text{Fe}_{2.15}\text{Mg}_{0.25}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$) 180°C, erreicht für eine Zusammensetzung $\text{Fe}_{2.35}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$ einen maximalen Wert von 210°C und fällt dann für $\text{Fe}_{2.4}\text{Mg}_{0.0}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$ auf 203°C.

Angewandt auf die hier analysierten Proben, steigt nach diesen Angaben die Curie-Temp. um höchstens 30°C, wenn in einem Titanomagnetit der Mg-Gehalt von 2.8Gew% auf 0 abnimmt. Im Falle der Abb. 37, die für den stöchiometrischen Titanomagnetit einen Ausgangs-Mg-Gehalt von etwa 0.75Gew% zeigt, würde dies eine Abnahme der Curie-Temp. um etwa 8°C bedeuten. Das heißt aber, dieser Effekt der Beeinflussung der Curie-Temp. durch den Mg-Gehalt ist in diesem Falle äußerst gering und kann daher vernachlässigt werden. Mithin ist der Anstieg der Curie-Temp. mit zunehmender Tieftemperaturoxidation unabhängig vom Mg-Trend der Titanomagnetite und nur dem Fe-Verlust zuzuschreiben.

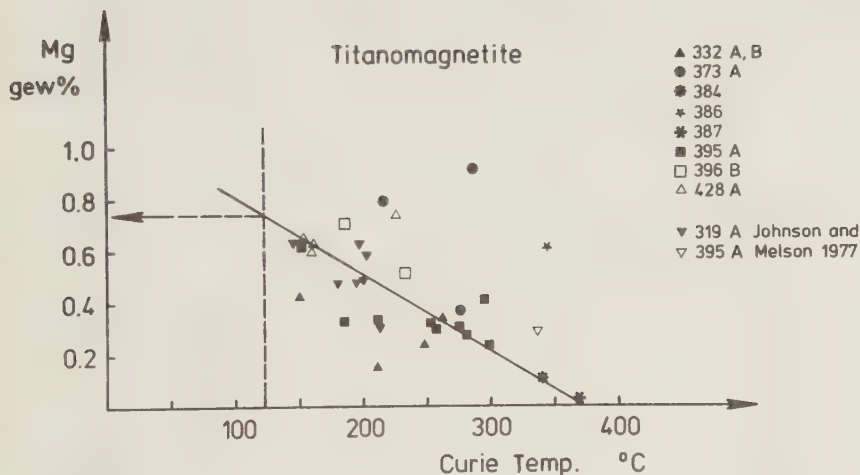


Abb. 37: Mikrosondenanalysen der Titanomagnetite aus tholeiitischen Ozeanbasalten aufgetragen gegen T_C . Magnesium zeigt im Trend eine ähnliche Abnahme, wie Fe in Abb. 36.

6.1.3 T_C - Mn

Das Mn zeigt ein völlig anderes Verhalten (Abb. 38). Im Bereich von 100-300°C Curie-Temp. schwankt der Mn-Gehalt um einen Mittelwert von etwa 0.5Gew% und nimmt dann im Bereich zwischen 300-400°C Curie-Temp. sehr stark zu. Friedrichsen (Vortrag im DSDP-Kolloquium in Hannover vom 3. - 6. April)

konnte diesen Befund bestätigen und gibt darüber hinaus noch eine Anreicherung mit seltenen Elementen in den stärker oxidierten Titanomagnetiten an. Bei sehr stark oxidierten Titanomagnetiten deutet sich also eine Diffusion von Mn-Ionen in das Titanomagnetitgitter an. Das stabile Gerüst im Gitter der Titanomagnetite stellen die Sauerstoffionen dar, wohingegen die Metall-Ionen die mobilen Elemente innerhalb des Gerüsts bei der Oxidation sind.

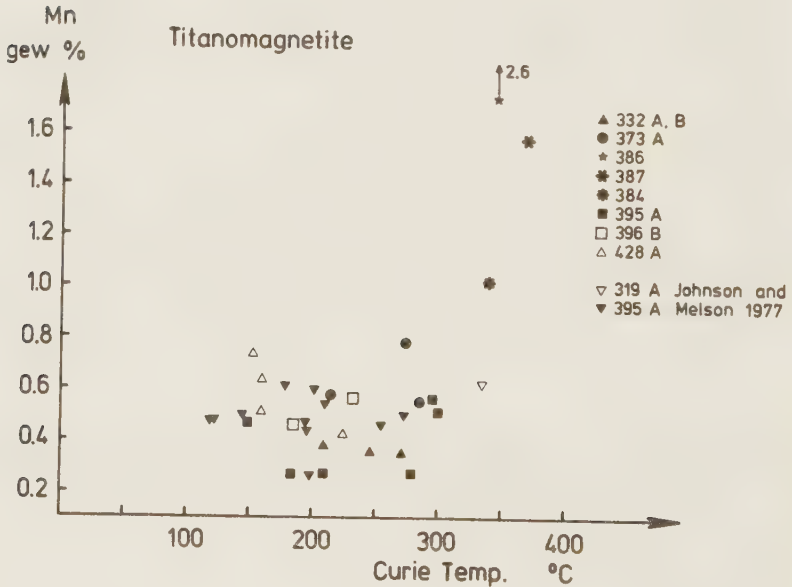


Abb. 38: Mikrosondenanalysen der Titanomagnetite aus tholeiitischen Ozeanbasalten aufgetragen gegen T_c . Nur in den sehr alten und stark oxidierten Proben zeigt sich ein beachtlicher Mn-Anstieg.

6.1.4 T_C - $\text{Fe}/\text{Ti}+\text{Al}+\text{Mg}+\text{Mn}$

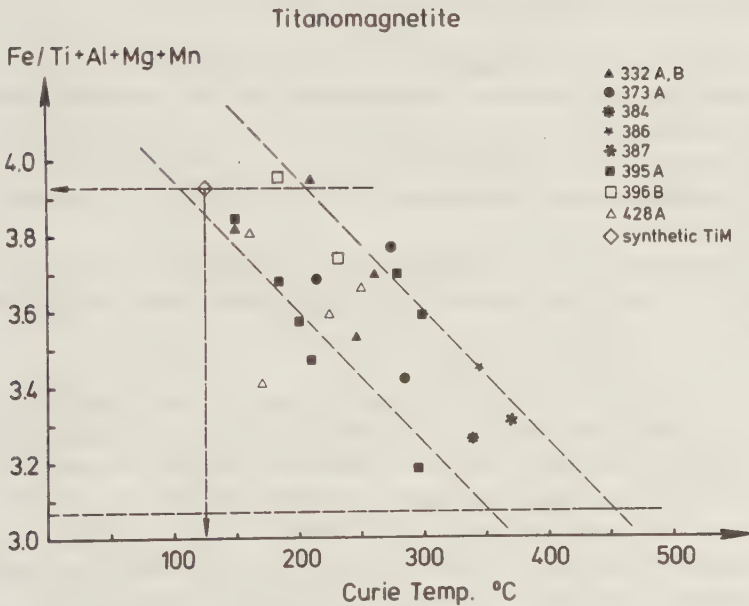


Abb. 39: Mikrosondenanalysen der Titanomagnetite aus tholeiitischen Ozeanbasalten aufgetragen gegen T_C . Die Variation der Kationen läßt wiederum eine deutliche Fe-Verarmung, mit zunehmender Oxidation erkennen. Wie in Abb. 36 ist die ursprüngliche Zusammensetzung der stöchiometrischen Titanomagnetite der Ozeanbasalte durch den synthetischen Spinell angezeigt. Die untere gestrichelte Linie gibt das Minimum des $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses an, das nach dem Fe-Emigrationsmodell (siehe Text) erwartet werden muß, wenn eine vollständige Oxidation erreicht ist.

In der vorigen Abb. 39 ist das Verhältnis $\text{Fe}/\text{Ti}+\text{Al}+\text{Mg}+\text{Mn}$ gegen die Curie-Temp. aufgetragen. Diese Größe ist als Äquiva-

lert zu dem Fe/Ti Verhältnis für reine Titanomagnetite zu betrachten. Auch hier zeichnet sich im Trend wiederum die deutliche Fe-Verarmung gegenüber der Gesamtzusammensetzung der Titanomagnetite ab.

6.2 CURIE-TEMPERATUR - ALTER DER OZEANBASALTE

Ausgehend von der Annahme, daß die Ozeanbasalte, die mit dem Meerwasser in Berührung stehen, bei relativ tiefen Temperaturen oxidiert werden und zwar um so stärker, je länger sie diesen Bedingungen ausgesetzt sind, d.h. je älter sie sind, sollte ebenfalls eine Korrelation der Curie-Temp. mit dem Alter zu erwarten sein.

Nach Ozima et al. (1974) kann dieser Maghemitisierungsprozeß in erster Näherung durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$z = 1 - e^{-t/\tau}$$

wobei z den Oxidationsparameter nach O'Reilly und Bannerjee (1966), t das Alter der Gesteine und τ die Zeitkonstante dieses Prozesses bedeutet. Die beste Näherung erhält Ozima für $\tau = 5 \times 10^7$ Jahre. Der Maghemitisierungsprozeß dürfte aber in komplizierter Weise von einer Reihe verschiedener Größen, wie z. B. der Korngröße, der chemischen Zusammensetzung, der Teufe etc. abhängen, und dürfte daher von dem oben dargestellten Ausdruck nur in grober Näherung wiedergegeben werden (Ozima et al. 1974).

In der folgenden Abb. 40 sind die Curie-Temp., als ein Maß für die Tieftemperaturoxydation, gegen das Alter der verschiedenen Bohrpunkte des Atlantik aufgetragen. Es zeigt sich tatsächlich ein Anstieg der Curie-Temp. mit zunehmendem Alter der Gesteine. Die Abb. 40 zeigt aber ebenso eine beträchtliche Streubreite der Curie-Temp. der einzelnen Bohrungen. Der entscheidende Faktor scheint dabei die Korngröße der Titanomagnetite zu sein, wie im nächsten Kapitel noch diskutiert werden wird. Jedoch besteht ein deutlicher Unterschied der hier ange-

gegebenen Daten im Vergleich zu der oben angegebenen Beziehung nach Ozima et al. (1974).

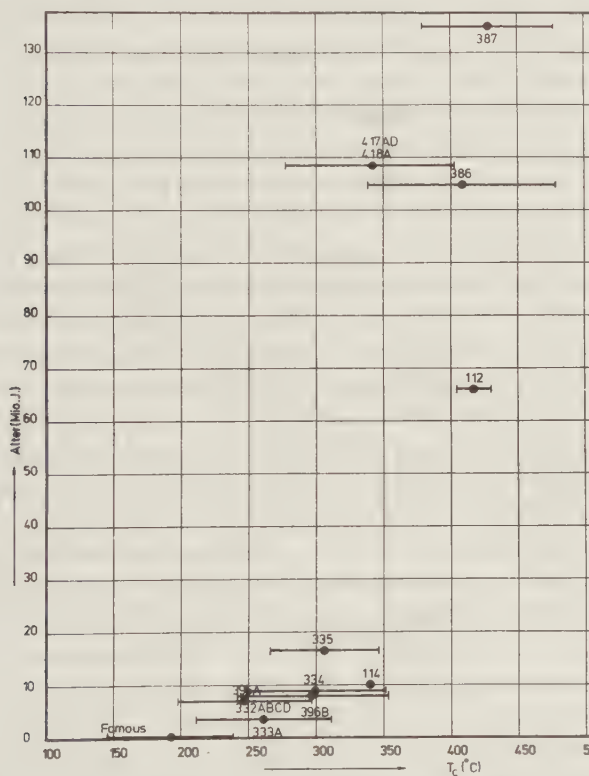


Abb. 40: Curie-Temp. aufgetragen gegen das Alter der Ozeanbasalte. Die Balken repräsentieren die Streubreite der Curie-Temp. in den jeweiligen Bohrungen.

In der Abb. 41 sind die durchschnittlichen Curie-Temp. der einzelnen Bohrungen in Abhängigkeit vom Logarithmus des Gesteinsalters eingezeichnet.

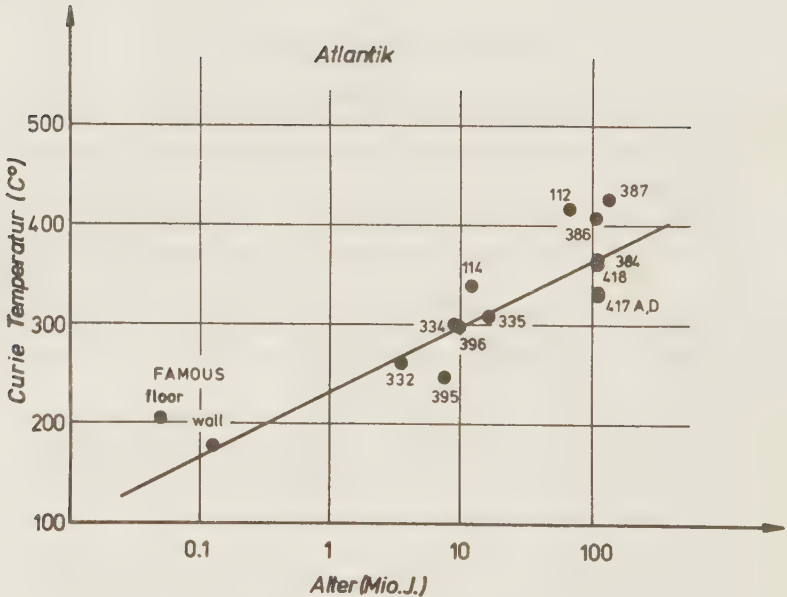


Abb. 41: Die Durchschnittswerte der Curie-Temp. aus Abb. 40 sind hier gegen den Logarithmus des Gesteinsalters aufgetragen. Für eine vollständige Oxidation kann aus der Abb. 39 eine Curie-Temp. um 400°C entnommen werden. Die Abb. hier deutet aber einen Anstieg der Curie-Temp. über 400°C hinaus an. Dies läßt eine Inversion der Titanomaghemite zu nicht-magnetischen Phasen in den jurassischen Ozeanbasalten vermuten.

Etwas unerwartet verhalten sich die Proben von Famous. Entsprechend ihrem $\pm$ recentem Alter, würde man eine Curie-Temp. eines noch unveränderten Materials, nämlich etwa 125°C erwarten (siehe Kapitel über primäre Zusammensetzung der Titanomagnetite). Dagegen zeigen diese Proben mit Curie-Temp. zwischen 150°C und 190°C Werte, die bereits eine Tiertemperatur-

oxidation anzeigen. Ferner ergeben die Proben aus dem Zentrum des Famous-Gebietes höhere Curie-Temp. als die Proben von den Flanken des Zentraltales. Die jüngsten Gesteine sind hier also stärker oxidiert als die älteren, was im Widerspruch zur Vorstellung des Sea-Floor-Spreadings und im Widerspruch zu dem sich aus der Graphik (Abb. 41) andeutenden Trend steht. Eine Möglichkeit, die höheren Curie-Temp. im Bereich des Famous-Tales zu erklären, könnten eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung, eine besonders kleine Korngröße, eine starke hydrothermale Tätigkeit oder auch ein höheres Alter dieses Gebietes sein als bisher angenommen wurde.

Für eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Titanomagnetite gibt es keine Anhaltspunkte, dagegen kann ein Krongrößeneffekt nicht ganz ausgeschlossen werden, da bei Korngrößen $< 5\mu$ eine saubere Trennung zwischen kleinen und großen Körnern nicht mehr möglich ist. Ferner entzieht sich der Erzstaub mit Korngrößen $< 1\mu$ optisch jeglicher quantitativen Erfassung. Aber gerade bei Korngrößen um 1μ drücken sich geringfügige Änderungen der Korngrößen durch relativ große Veränderungen in den Curie-Temperaturen aus (siehe nachfolgendes Kapitel).

Eine starke hydrothermale Tätigkeit, die generell vom aktiven Rücken zu den älteren Ozeanbasalten hin abnimmt, wie Anderson et al. (1977) aus Wärmeflußmessungen extrapolieren, wäre zeitlich und räumlich aber nur eng begrenzt möglich, da sonst kein Abfall der Curie-Temp. für die Proben der Flanken festzustellen wäre. Ferner konnte mit den Tauchschiffen Alvin und Cyana keinerlei hydrothermale Tätigkeit im Famous-Gebiet, also am Entstehungsort der Ozeanbasalte, direkt beobachtet werden. Einzig am Galapagos-Spreading-Center im Pazifik wurde hydrothermaler Wasseraustritt aus sog. mounds direkt beobachtet. Diese Mounds sind Erhebungen am Meeresboden bis zu 10m bei einem Durchmesser von etwa 20m. Eine ähnliche hydrothermale Tätigkeit, wie am Galapagos-Spreading-Center, wäre also durchaus in der Lage, starke Veränderungen der Oxidation auf engstem Raume zu bewirken und kann als Ursache für die unter-

schiedlichen Curie-Temp. der Proben von Famous (floor bzw. wall) nicht ausgeschlossen werden. Diese Vorgänge müssen freilich in der jüngsten Vergangenheit abgelaufen sein, wobei hier ein Zeitraum von 100-10000 Jahre gemeint ist.

Letztlich wäre noch ein nicht kontinuierliches Spreading zu diskutieren. Demzufolge driften die Ozeanbasalte nicht kontinuierlich vom aktiven Rücken weg, sondern es gibt Stadien der Stagnation und dann wieder plötzliches Aufreißen und Auseinanderdriften der Basalte. Das hat aber zur Folge, daß Teile der Ozeanbasalte längere Zeit an einem Ort verweilen, z. B. auch im Mitteltal des Mittelatlantischen Rückens, und dabei stärker oxidiert werden als es ihrer räumlichen Entfernung vom Ridge entspricht.

Wie aus der Graphik (Abb. 41) ersichtlich, scheint es möglich, daß die hier genannten Faktoren innerhalb eines kurzen Zeitintervalles eine gewisse Variation der Curie-Temp. verursachen, daß aber über lange Zeiträume (Faktor 1000!), sich solche Effekte herausmitteln und keine Rolle spielen. Zum anderen ist an der Abb. 41 bemerkenswert, daß selbst bei einem Alter von mehr als 100 Mio. J. bzw. 400°C noch kein Abflachen der Kurve zu sehen ist. Dabei ist zu bedenken, daß die maximale Curie-Temp., die durch den Maghemitisierungsprozeß allein erreicht werden kann, etwa 400°C ist, wie die Graphik $\text{Fe/Ti} + \text{Al} + \text{Mg} + \text{Mn} - T_{\text{C}}$ (Abb. 39) zeigt. Der Anstieg in der Curie-Temp. über 400°C hinaus (Abb. 41) läßt vermuten, daß möglicherweise in den noch älteren Ozeanbasalten des Jura eine Inversion der Titanomaghemite zu nicht oder nur schwach magnetischen Phasen, wie Fe-Hydroxiden oder Hämatit erfolgt.

Zuletzt sei noch ein Effekt diskutiert, der z. B. im Zusammenhang mit der Gitterdimension der Titanomagnetite von Ozima et al. (1974) angesprochen wird und der möglicherweise auch hier einen Einfluß haben könnte, nämlich der hydrostatische Druck des Meerwassers. Wie die obige Graphik zeigt, nehmen die Curie-Temp. mit zunehmendem Alter zu. Andererseits konnte nachgewiesen werden (Parker & Oldenburg, 1973, Davis & Lister 1974, Anderson et al. 1977), daß die Tiefe der Ozeanba-

salte unter dem Meerwasserspiegel proportional der Wurzel aus dem Alter der Basalte ist. Diese Beziehung, $T_{\text{C}} = k \times \sqrt{\text{Alter (Mio. J.)}}$ (k = Proportionalitätsfaktor) gilt bis etwa 80 Mio. J. Aus dieser Beziehung wäre es also möglich, falls die Curie-Temp. druckabhängig ist, das Ansteigen der Curie-Temp. mit zunehmendem Alter auf zunehmenden Wasserdruck, bedingt durch die größere Tiefenlage, zurückzuführen. Nach Experimenten von Schult (1968) ist die Druckabhängigkeit der Curie-Temp. für einen Titanomagnetit der Zusammensetzung Usp 80%, Mt 20% etwa $0.26^{\circ}\text{C/kbar}$, gemessen bei hydrostatischen Drucken bis zu 30 kbar. Dies bedeutet aber, daß in dem hier betrachteten Fall die Druckabhängigkeit der Curie-Temp. zu vernachlässigen ist und ein Anstieg der Curie-Temp. mit zunehmendem Alter nur durch Veränderungen der Tiertemperaturoxidation bewirkt werden kann.

6.3 CURIE-TEMP. - KORNGRÖSSE DER TITANOMAGNETITE

Wenn die Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite eine Folge von Diffusionsvorgängen ist, in der Hauptsache von Fe-Diffusion aus dem Spinellgitter, so muß die Größe der Oberfläche der Körner, d.h. die Korngröße, eine Rolle spielen. Die folgende Abb. 42 zeigt die Curie-Temp. in Abhängigkeit von der Korngröße der Titanomagnetite für Basaltproben aus dem Atlantik. Es zeigt sich, wie bereits vorweggenommen, eine deutliche Zunahme der Curie-Temp. mit abnehmender Korngröße. Variationen der Korngrößen bei Körnern um 1μ bewirken relativ starke Veränderungen der Curie-Temp. Das heißt also, daß kleine Körner schneller oxidiert werden als große. Johnson und Hall (1978) kommen bei Untersuchungen von Proben der Nazca-Platte (leg 34) zu gleichem Ergebnis. Aufgrund dieses Korngrößeneffektes könnte man nun geneigt sein, auch den generellen Anstieg der Curie-Temp., wie er in Abb. 41 gezeigt ist, und damit des Oxidationsgrades auf diesen Effekt zurückzuführen. Dies mag wohl für einzelne Proben zutreffen, bei Betrachtungen an Bohrprofilen mit hinreichend vielen Proben und über weite, laterale Er-

streckung zeigt sich aber, daß die Korngröße der Titanomagnetite im Mittel erstaunlich gleichförmig ist, d.h. die Korngrößeneffekte mitteln sich heraus.

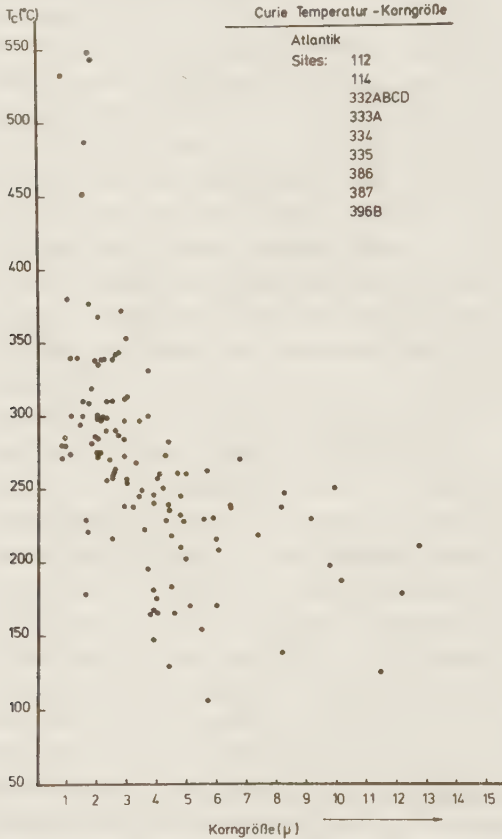


Abb. 42: Curie-Temp. aufgetragen gegen die durchschnittliche Korngröße der Titanomagnetite aus den Ozeanbasalten des Atlantik. Es scheint eine negative Korrelation der beiden Variablen zu existieren.

6.4 CURIE-TEMPERATUR - GITTERKONSTANTE DER TITANOMAGNETITE

Bleil (1973) gibt in seiner Arbeit eine Zusammenstellung von Literaturdaten der Gitterkonstanten a für reine, synthetische Titanomagnetite an, die eine nahezu lineare Korrelation

von a mit der chemischen Zusammensetzung zeigt. Der Autor weist aber ausdrücklich auf die Abweichung von der Vegard'schen Regel hin, da für eine chemische Zusammensetzung von $x < 0.5$ immer etwas zu kleine Gitterkonstanten und für $x > 0.5$ immer etwas zu große Gitterkonstanten gemessen werden. Die Abweichung

$a = 0.008 \text{ \AA}$ von dieser Geraden ist signifikant. Als beste Näherung der Gitterkonstanten aus sämtlichen Daten erhält Bleil folgenden Ausdruck: $a = 8.389 + 0.146x$ ($x = \text{Ti-Atome pro Formeleinheit}$). Diese Formel liefert für reine Titanomagnetite hinreichend genaue Werte. Für Titanomagnetite, die aber noch verunreinigende Elemente enthalten, vorwiegend Al und Mg, geben Richards et al. (1973) Korrekturen an. Diesen Autoren zufolge ergeben sich, ausgehend von einem stöchiometrischen Titanomagnetit $\text{Fe}_{2.4-\delta} \text{Mg}_\delta \text{Ti}_{0.6} \text{O}_4$ ($M=\text{Al, Mg mit } 0 \leq \delta \leq 0.25$) folgende Gleichungen für die Gitterkonstanten:

- 1) $a = (8.485 \pm 0.001) - (0.07 \pm 0.02)\delta + (0.16 \pm 0.09)\delta^2$ für Mg
- 2) $a = (8.485 \pm 0.001) - (0.20 \pm 0.02)\delta + (0.15 \pm 0.05)\delta^2$ für Al

Mit diesen Formeln kann daher die Gitterkonstante der Titanomagnetite unabhängig von Messungen, aufgrund der chemischen Zusammensetzung allein angegeben werden. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung berechneter und tatsächlich gemessener Gitterkonstanten am Beispiel der hier verwendeten synthetischen Proben:

Tabelle 10: Elemente	gemessen berechnet berechnet n.		
		n. Bleil	Richards et al.
$\text{Fe}_{2.23}\text{Ti}_{0.61}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.11}\text{O}_4$	8.475	8.501	8.469
$\text{Fe}_{2.29}\text{Ti}_{0.64}\text{Al}_{0.03}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$	8.483	8.493	8.476
$\text{Fe}_{2.28}\text{Ti}_{0.52}\text{Al}_{0.08}\text{Mg}_{0.12}\text{O}_4$	8.457	8.494	8.449
$\text{Fe}_{2.62}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_4$	8.444	8.444	----
$\text{Fe}_{2.24}\text{Ti}_{0.62}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.07}\text{Mn}_{0.01}\text{V}_{0.01}\text{O}_4$	8.478	8.500	8.467

Die berechneten Gitterkonstanten lassen eine deutliche Diskrepanz zu den gemessenen Werten erkennen, was aber im Falle der nach dem Verfahren von Bleil (1973) berechneten Werten

nicht verwundert, da diesem Verfahren nur reine Titanomagnetite zugrunde liegen. Aber auch gegenüber den nach Richards et al. (1973) berechneten Gitterkonstanten sind die an den synthetischen Proben gewonnenen Werte einheitlich um $a = 0.06-0.08 \text{ \AA}$ zu hoch. Diese Tatsache schließt einen Meßfehler aus und deutet auf einen prinzipiellen Unterschied zwischen diesen Angaben hin. Die synthetischen, stöchiometrischen Titanomagnetite von Richards et al. enthalten entweder nur Al oder nur Mg. Bei Titanomagnetiten, die gleichzeitig Al und Mg enthalten, scheint die relativ einfache Abnahme der Gitterkonstanten nicht mehr zutreffend zu sein, sondern eine wesentlich kompliziertere Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung, der Kationenverteilung und der Gitterschrumpfung zu bestehen.

Die nachfolgende Abb. 43 gibt den Zusammenhang zwischen der Gitterkonstanten a_0 und der Curie-Temperatur wieder. Deutlich ist eine Abnahme der Gitterdimension mit wachsender T_C zu sehen. Auffällig an dieser Kurve ist nun folgendes: Für niedrige Curie-Temp., d.h. für nahezu stöchiometrische Titanomagnetite bilden die Werte eine engbegrenzte Kurve. Für ansteigende T_C , d.h. für fortschreitende Oxidation, ergibt sich eine Aufspreizung der Kurve, wodurch die Gitterkonstanten bei hohen T_C eine beträchtliche Streubreite zeigen.

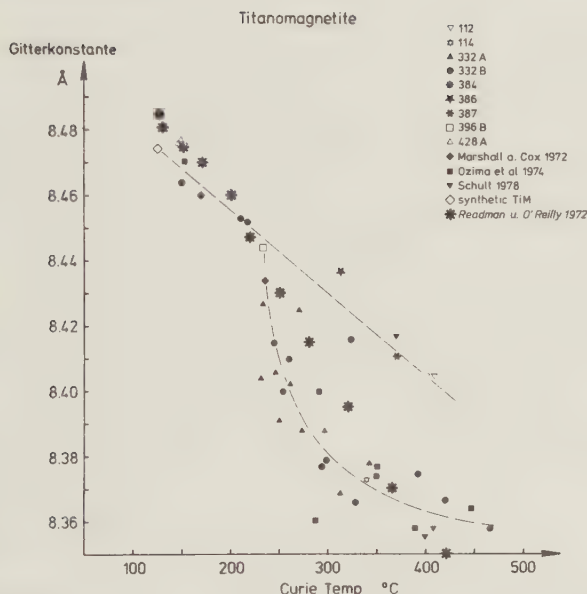


Abb. 43: Gitterkonstante a der separierten Titanomagnetite aufgetragen gegen T_c . Es ergibt sich eine deutliche Abnahme der Gitterkonstanten mit zunehmender Oxidation. Die Anomalie bei 250 °C entspricht einem $z = 0.6$. Die Ursache der zwei verschiedenen Trends ist nicht klar (siehe Text).

In die Abb. 43 ist ebenfalls die Abnahme der Gitterkonstanten mit ansteigender T_c entsprechend dem Diagramm von Readman und O'Reilly (Abb. 46) eingezeichnet. Für einen stöchiometrischen Titanomagnetit mit 125 °C Ausgangs-Curietemperatur ist eine nahezu lineare Abnahme der Gitterdimension mit zunehmender T_c ersichtlich. Da dem Oxidationsmodell von Readman und O'Reilly nur Fehlstellen auf den Oktaederplätzen zugrunde

liegen, kann für den Kurvenast der hier gemessenen a_o - T_c Korrelation, der gute Übereinstimmung zeigt mit den experimentellen Ergebnissen dieser Autoren, ebenfalls eine Verteilung der Leerstellen nur auf Oktaederplätze angenommen werden.

In dem anderen Ast der Kurve, für den die Gitterschrumpfung bei gleichen T_c geringere Werte ergibt, verhindert möglicherweise eine Fehlstellenbildung im Tetraedergitter ein stärkeres Schrumpfen der Gitterkonstanten. Kullerud et al. (1969) synthetisierten aus Magnetit und Schwefel einen nicht stöchiometrischen Magnetit, der eine beträchtliche Anzahl der Leerstellen auch auf den Tetraederplätzen besaß. Die Autoren geben in dieser Arbeit eine Abnahme der Gitterkonstanten für den so gebildeten Maghemit an, wenn die Leerstellen auf den Oktaederplätzen gebildet werden, aber eine Zunahme der Gitterkonstanten, wenn die Leerstellen auf den Tetraederplätzen gebildet werden. Ob ein solcher Prozeß für den oben erwähnten Ast der a_o - T_c Kurve eine Rolle spielt, kann vorderhand nicht entschieden werden. Eine mögliche Inversion der Titanomaghemite zu Magnetit und anderen stabilen Fe-Ti-Oxiden (dieser Prozeß würde ebenfalls zu relativ großen a_o -Werten führen) kann aufgrund der Curie-Temp. von 200-400°C und der Form der I_s - T Kurven (Sättigungsmagnetisierung gegen Temperatur) ausgeschlossen werden. Damit muß der Ast der a_o - T_c Kurve, der eine geringere Schrumpfung der Gitterkonstanten mit ansteigenden T_c zeigt als es die synthetischen Readman und O'Reilly-Werte erwarten lassen, speziellen Leerstellenverteilungen in den Titanomaghemiten zugeschrieben werden.

Unklar bleiben vorerst die Bedingungen, die die Bildung von Leerstellen auch auf Tetraederplätzen erlauben. Möglicherweise sind also die zwei Trends der Abb. 43 Ausdruck von verschiedenen Bildungsbedingungen der Titanomaghemite. Sollten für diese Bedingungen verschiedene Temperaturbedingungen während der Maghemitisierung ausschlaggebend sein, so könnten die Gitterkonstanten ein guter Indikator für Paläotemperaturen sein.

7. DER OXIDATIONSMECHANISMUS

7.1 DAS MODELL IN DER LITERATUR

Wie aus den vorangegangenen Darstellungen ersichtlich, liegt dem bisherigen Oxidationsmodell der Tieftemperaturoxidation für die Titanomagnetite ein konstantes Fe/Ti-Verhältnis zugrunde (Akimoto et al. 1957a, Verhoogen 1962, Sakamoto et al. 1968, Ozima und Larson 1970, Ozima und Sakamoto 1971, Readman und O'Reilly 1971 und 1972, Bleil und Petersen 1977, Ade-Hall et al. 1976, O'Donovan und O'Reilly 1977).

Nach der Arbeit von Readman und O'Reilly (1972), welche die umfassendste Beschreibung der Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite gibt und dementsprechend auch immer zitiert wird, gilt folgender Mechanismus: Fe^{2+} -Ionen diffundieren im Titanomagnetit an die Kristalloberfläche und werden dort zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert, indem sie mit der entsprechenden Anzahl von Sauerstoff kombiniert werden. Um 2Fe^{2+} -Ionen zu 2Fe^{3+} -Ionen zu oxidieren, ist Sauerstoff nötig. Dieser Sauerstoff nimmt bei der Oxidation der zweiwertigen Fe-Ionen zwei Elektronen von diesen auf, wodurch der oxidierende Sauerstoff zu O^{2-} ionisiert wird. Da die Sauerstoffionen des Spinellgitters eine nahezu dichteste Kugelpackung darstellen, kann der oxidierende Sauerstoff nicht in das bestehende Sauerstoffgitter eingebaut werden, sondern er wird am Sauerstoffgitter adsorbiert und bewirkt damit eine Volumenvergrößerung des Kristalles. Durch die Adsorption des Sauerstoffes werden gleichzeitig neue Kationenplätze geschaffen, die durch Diffusion der Kationen aus dem ursprünglichen Kristall gefüllt werden (Sasajima 1961). Gleichzeitig entstehen dadurch Leerstellen im Mutterkristall. Formal kann der Oxidationsmechanismus des Readman und O'Reilly Modelles folgendermaßen beschrieben werden:

$$\text{Fe}^{2+} + z/2 \text{O} \longrightarrow (1 - z)\text{Fe}^{2+} + z\text{Fe}^{3+} + z/2\text{O}^{2-} + z/8z \square$$

Hierbei bedeutet z den Oxidationsparameter nach O'Reilly und Bannerjee (1966) und $\square$ eine Leerstelle im Spinellgitter.

$$Z = \frac{\text{Anzahl des transformierten Fe}^{2+}}{\text{Anzahl des ursprünglich vorhandenen Fe}^{2+}}$$

In der graphischen Darstellung des ternären Systems $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ wird dieses Oxidationsmodell durch die Linien $\text{Fe/Ti} = \text{const.}$ beschrieben, weshalb diese Linien in der Literatur auch als Oxidationslinien bezeichnet werden (Akimoto et al. 1957, Readman und O'Reilly 1972, Petersen 1976, Ade-Hall et al. 1976).

Kritik an diesem Modell:

Um einen Leerstellen-Titanomagnetit an der Kristalloberfläche des Mutterkristalls zu erzeugen, der identisch ist mit diesem, wird in diesem Modell gefordert, daß sowohl die Anzahl der Fehlstellen und deren Verteilung auf die Untergitter in beiden Bereichen (Mutterkristall und neugebildete Hülle) identisch ist. Eine solche Verteilung setzt aber letztlich gleiche Diffusionsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Kationen voraus, was aber auf Grund der verschiedenartigen Bindungskräfte und Ionenradien als unwahrscheinlich angesehen werden muß.

Im Readman und O'Reilly Modell bleibt bei der Adsorption des Sauerstoffes am Spinellgitter die Anzahl der Kationen konstant. Die Anzahl der Sauerstoffatome pro Formeleinheit nimmt aber um $1/8$ zu. Der Kristall sollte daher im Verlauf der Oxidation um einen kleinen Betrag wachsen. Erscheint dieser Vorgang bei den synthetischen Titanomagnetiten noch möglich, so erscheint derselbe Vorgang der Volumenvergrößerung in der Natur unwahrscheinlich. Nach dieser Vorstellung müßte nämlich eine Verdrängung der umliegenden Matrix oder Mineralkörner unter Sprengwirkung zu beobachten sein. Der sich aufblähende Titanomagnetit müßte daher Dehnungsrisse in der Matrix bzw. in den umschließenden Mineralkörnern erzeugen, da dieser Vorgang im festen Zustand abläuft. Genau das Gegenteil aber wird in der Natur beobachtet: Die Matrix bzw. umschließende Körner zeigen keinerlei Dehnungsrisse, sondern das Titanomagnetitkorn selbst zeigt Schrumpfungsrisse.

7.2 DAS Fe-EMIGRATIONSMODELL

Wie schon die erzmikroskopischen Beobachtungen und noch überzeugender, die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen zeigen, ist die Tiertemperaturoxidation der Titanomagnetite mit einem Fe-Verlust verbunden. Ein ursprünglicher, stöchiometrischer Titanomagnetit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{1.50}^{2+} \text{Fe}_{0.77}^{3+} \text{Al}_{0.07}^{3+} \text{Mg}_{0.06}^{2+} \text{Mn}_{0.02}^{2+} \text{Ti}_{0.58}^{4+} \text{O}_4^{2-}$ wird durch diesen Prozeß zu einem Titanomaghemit oxidiert, der im Extremfall die Zusammensetzung $\text{Fe}_{1.77}^{3+} \square_{0.50} \text{Al}_{0.07}^{3+} \text{Mg}_{0.06}^{2+} \text{Mn}_{0.02}^{2+} \text{Ti}_{0.58}^{4+} \text{O}_4^{2-}$ besitzt. Im Gegensatz zum Readman- und O'Reilly-Modell wandern hier Fe-Ionen aus dem Spinellgitter aus, wobei Leerstellen im Kristall erzeugt werden und gleichzeitig durch Oxidation ein Ladungsausgleich stattfindet. Für die emigrierten Fe-Ionen sind nun folgende Fälle denkbar:

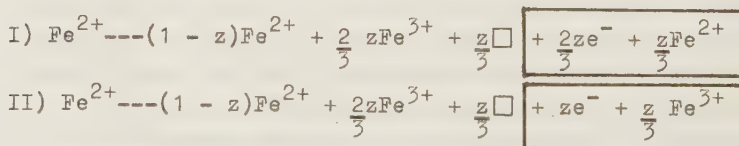
a) Die emigrierten Fe-Ionen bilden unter den oxidierenden Bedingungen an der Kristalloberfläche des Titanomagnetiten Hämatit- bzw. Eisenhydroxidhäutchen. Vom Autor wird vermutet, daß die Bildung solcher Hämatithäutchen auch für die Tieftemperatur-Oxidation der synthetischen Titanomagnetite von Readman und O'Reilly (1971 und 1972) zutrifft, was später noch begründet werden soll. Gestützt wird diese Vermutung auch dadurch, daß keine erzmikroskopischen und keine Mikrosondenuntersuchungen der synthetischen Titanomaghemite von Readman und O'Reilly durchgeführt wurden, sondern nur deren Gitterkonstante mit einem Röntgendiffraktometer bestimmt wurden. Bei dieser Art der Untersuchung aber ist es durchaus möglich, daß die geringen Gehalte des emigrierten Fe (der maximale Wert beträgt etwa 10Gew% für einen Ausgangswert $x = 0.6$), das den Hämatit bildet, übersehen wird. Damit entsteht aber ein zweiphasiges Oxidationsprodukt, mit Titanomaghemit im Inneren und Hämatit bzw. Fe-Hydroxid außen, und nicht, wie Readman und O'Reilly annehmen, ein einphasiger Titanomaghemit.

b) Die emigrierten Fe-Ionen diffundieren in der Natur in die umgebende Silikatmatrix und bilden rötliche Halos um die Titanomaghemite. Diese Erscheinung wurde von verschiedenen Be-

arbeitern beobachtet (z. B. Ade-Hall et al. 1976, Honnorez et al. 1978) und gab Anlaß zu den ersten Vermutungen, daß die Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite mit einem Fe-Verlust verbunden sei.

c) Die emigrierten Fe-Ionen werden vom Meerwasser abtransportiert. Die sekundären Füllungen der Schrumpfungsrisse der oxidierten Titanomagnetite (z. B. mit Pyrit siehe Abb. 32) zeigen deutlich, daß die schwammartigen Skelette der oxidierten Titanomagnetite ein offenes System darstellen, in welches Meerwasser eindringen kann. In Form welcher komplexen Verbindungen das Fe im Meerwasser transportiert wird und über welche Strecken das Fe dabei transportiert wird, ob es in zahlreichen Porenräumen im Basalt bereits in Form von eisenhaltigen Tonmineralen ausgeschieden wird (Honnorez et al., 1978, beobachten, daß in den oxidierten Bereichen die Blasen der Basalte mit Glaukonit gefüllt sind, wobei es noch unklar bleibt, woher das Fe stammt), oder ob es erst in den Sedimenten (z. B. Radiolariten) abgelagert wird, muß vorerst offen bleiben.

Um den Ladungshaushalt des ursprünglichen Titanomagnetit aufrecht zu erhalten, ist es nötig, für die emigrierten Fe-Ionen die entsprechende Anzahl von Fe^{2+} -Ionen des Spinells in Fe^{3+} -Ionen zu transformieren. Der Oxidationsprozeß ist dann beendet, wenn sämtliches Fe^{2+} , das für den Ladungsausgleich benötigt wird, in Fe^{3+} transformiert wurde. Formal kann der Oxidationsprozeß, verbunden mit einer Fe-Emigration, folgendermaßen beschrieben werden, wobei zwei Möglichkeiten zu unterscheiden sind:



Hierbei bedeutet z wiederum den Oxidationsparameter nach O'Reilly und Bannerjee (1966) und $\square$ eine Leerstelle im Kristall.

Wie leicht einzusehen ist, führen beide Formeln zum glei-

chen Ergebnis, d.h. die Endzusammensetzung des Oxidationsproduktes ist unabhängig davon, ob Fe^{2+} - oder Fe^{3+} -Ionen während der Tieftemperaturoxidation emigrieren. Von der analytischen Seite her, dürfte es sehr schwer sein, durch direkte Messungen zu entscheiden, ob Fe^{2+} - oder Fe^{3+} -Ionen auswandern, jedenfalls ist dem Autor bisher kein entsprechendes Meßverfahren bekannt. Wohl aber läßt sich aufgrund der Ionenradien, indirekt auf eines der beiden Emigrationsmodelle schließen. Aufgrund des kleineren Ionenradius (siehe nachstehende Tabelle) des Fe^{3+} -Ions muß diesem eine höhere Mobilität zugeschrieben werden. Von daher erscheint eine Fe^{3+} -Emigration aus dem Spinelgitter wahrscheinlicher.

Tabelle 12: Ionenradien in Å

Ionen	Goldschmidt (1926)	Pauling (1927)	Ahrens (1952)
Fe^{2+}	0.82	0.80	0.74
Fe^{3+}	0.67	----	0.64
Ti^{4+}	0.64	0.68	0.68
Al^{3+}	0.57	0.50	0.51
Mg^{2+}	0.78	0.65	0.66
Mn^{2+}	0.91	0.80	0.80

Im ternären System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ wird das Fe-Emigrationsmodell durch die Linien $\text{Ti/O} = \text{const.}$ dargestellt. Vorteile des Emigrationsmodelles:

- Das Sauerstoffgitter der Titanomagnetite bleibt bei der Fe-Emigration aus dem Spinelgitter unangetastet. Da die Masse bei nahezu konst. Volumen abnimmt, müssen dabei notwendigerweise Leerstellen und damit zusammenhängend Schrumpfungsrisse am Kristall entstehen, wie sie auch tatsächlich beobachtet werden. Die Ursache für die Bildung der Schrumpfungsrisse wird in Spannungszuständen im Spinelgitter während der Oxidation gesehen. Diese Spannungen, bedingt durch die Gitterreduktion während der Tieftemperaturoxidation, sind abhängig von der Korngröße der Titanomagnetite und bei großen Körnern größer

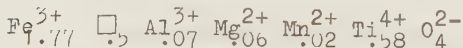
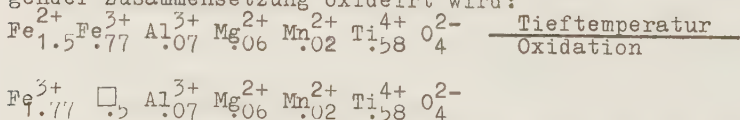
als bei kleinen (Egger & Feitknecht 1962, Gallagher et al. 1968). Tatsächlich werden auch die Schrumpfrisse bevorzugt an großen Titanomagnetitkörnern beobachtet, jedoch entziehen sich die Schrumpfrisse in den kleinen Körnern vermutlich der optischen Beobachtung, wie die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen (Abb. 35 a, b).

Unabhängig davon kommen Hoernes und Friedrichsen (1977) mit ihren Messungen der Sauerstoffisotopen an Ozeanbasalten von Leg 57 zu einem damit vergleichbaren Ergebnis, indem sie feststellen, daß das Sauerstoffgitter der Titanomagnetite durch die Tieftemperoxtidation insgesamt unangetastet bleibt. Die Messungen der Autoren ergeben keinen signifikanten Unterschied der Sauerstoffisotopenzusammensetzung für nicht-oxidierte und oxidierte Titanomagnetite. Für eine Sauerstoffadsorption, nach der Oxidationsvorstellung von Readman und O'Reilly, müßte sich aber eine meßbare Verschiebung des Sauerstoffisotopenverhältnisses in den Titanomagnethiten ergeben.

7.3 OXIDATIONSVERHÄLTNIS $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ UND OXIDATIONSPARAMETER z

Kennt man die Ausgangszusammensetzung eines Titanomagnetit, so läßt sich rein rechnerisch nach den im vorigen Kapitel angegebenen Formeln aus dem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Kristalls der zugehörige Oxidationsparameter z angeben.

Es wird wiederum von einem Titanomagnetit der ursprünglichen Zusammensetzung ausgegangen, der zu einem Endprodukt folgender Zusammensetzung oxidiert wird:



Unterteilt man die Oxidation in einzelne Schritte entsprechend einer linearen Zunahme des Oxidationsparameters z , so erhält man folgenden Zusammenhang zwischen dem Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ und z :

Tabelle 12: Oxidationsparameter z und $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis für die verschiedenen Oxidationsmodelle

Oxidations- parameter z	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis		
	Readman-O'Reilly Modell	Fe-Emigrationsmodell $\text{Fe}^{3+} \uparrow$	$\text{Fe}^{2+} \uparrow$
0	0.363	0.363	0.363
.1	.431	.417	.445
.2	.498	.473	.531
.3	.564	.531	.622
.4	.628	.591	.717
.5	.693	.653	.818
.6	.756	.717	.925
.7	.818	.784	
.8	.879	.853	
.9	.940	.925	
1.	1.	1.	

Wie die Graphik Oxidationsparameter gegen $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Abb. 44) anschaulich zeigt, unterscheidet der Zusammenhang zwischen $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ und z , je nachdem welches Oxidationsmodell zur Berechnung zugrunde gelegt wird. Beim Modell mit Fe^{2+} -Emigration wird formal eine vollständige Oxidation bereits bei einem $z=0.667$ erreicht. Dieses scheinbar paradoxe Ergebnis kommt durch die strikte Einhaltung der von Readman und O'Reilly gegebenen Definition von z zustande und zeigt, daß der z -Parameter zur Beschreibung einer durch Fe-Emigration hervorgerufenen Oxidation nicht sonderlich geeignet ist.

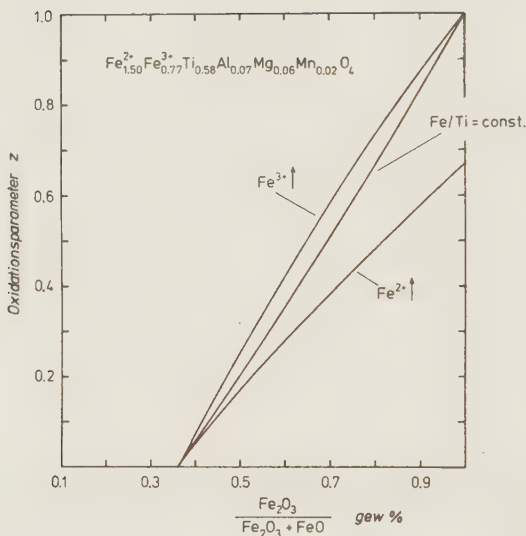


Abb. 44: Oxidationsparameter z aufgetragen gegen das $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis der separierten Titanomagnetite für verschiedene Oxidationsmodelle:
 Kurve Readman & O'Reilly: Oxidation für $\text{Fe}/\text{Ti} = \text{const.}$
 Kurve Fe^{2+} : " " $\text{Ti}/\text{O} = \text{const.}$
 mit Fe^{2+} -Emigration.
 Kurve Fe^{3+} : Oxidation für $\text{Ti}/\text{O} = \text{const.}$
 mit Fe^{3+} -Emigration

7.4 CURIE-TEMPERATUR UND OXIDATION IM GESAMTGESTEIN

In den nachfolgenden Abb. sind die $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse vom Gesamtgestein und von separierten Titanomagnetit-

ten gegen die Curie-Temp. aufgetragen. Für die Angabe des Oxidationsgrades wurde das $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis gewählt und nicht das $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ -Verhältnis, um mit einem linearen Maßstab arbeiten zu können. Auch in dieser Graphik (Abb. 45) bestätigt der Datenbereich einen Zusammenhang zwischen T_c und

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, ähnlich, wie für die separierten Titanomagnetite. Die Daten zeigen qualitativ den gleichen Verlauf wie die der Titanomagnetite, sind aber als ganzes zu niedrigeren $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ Werten verschoben. Letzteres ist verständlich, da im Gesamtgestein, relativ zum Gesamteisengehalt gesehen, wesentlich mehr Fe^{2+} vorhanden ist. Honnorez et al. (1978) nehmen für einen frischen, unveränderten Tholeiit des Ozeanbodens einen maximalen Fe_2O_3 -Gehalt von 1.5% an und errechnen daraus ein Oxidationsverhältnis von 0.14 (für das Oxidationsverhältnis des Gesamtgesteins benutzen die Autoren folgende Formel: Oxidationsverhältnis des Gesamtgesteins =

$$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3/80}{\text{Fe}_2\text{O}_3/80 + \text{FeO}/72}).$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3/80 + \text{FeO}/72$$

Die gemessenen Werte dieser Autoren bewegen sich von 0.24-0.35 für frische und von 0.54-0.69 für oxidierte Gesteinsproben der Ozeanbasalte. Nach Hekinian (1971) errechnet sich für die Tholeiite des ostpazifischen Rückens ein $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ Verhältnis von 0.125 (für Gläser) und des Chile-Rückens ein Wert von 0.342.

Aus der Arbeit von Langmuir et al. (1977) an Gläsern der Famous-Proben ist ein Wert von 0.057 für $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ zu entnehmen. Eigene Messungen an Famous-Proben ergeben ein $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ Verhältnis von 0.172. Läßt man die Oxidationsverhältnisse für Gläser außer Betracht, die generell niedrigere Werte zeigen, so zeigt sich trotzdem bereits für die Ausgangszusammensetzung der Ozeanbodentholeiite ein relativ breiter Streubereich. Nimmt man nun weiter an, daß die Curie-Temp. von 125°C , wie sie für einen primären Titanomagnetit angenommen wird, repräsentativ ist für frische Ozeanbodentholeiite, so hat man damit den Ausgangsbereich des Feldes $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ -

T_c für die Gesamtgesteine festgelegt. Trotz des weiten Streubereiches ist dennoch eine Korrelation des Oxidationsverhältnisses mit ansteigenden Curie-Temp. zu ersehen. Insgesamt ist ein etwas schnellerer Anstieg des Oxidationsverhältnisses für das Gesamtgestein im Verhältnis zu dem der separierten Titanomagnetite festzustellen. Die Oxidation scheint also im Gesamtgestein etwas schneller zu verlaufen.

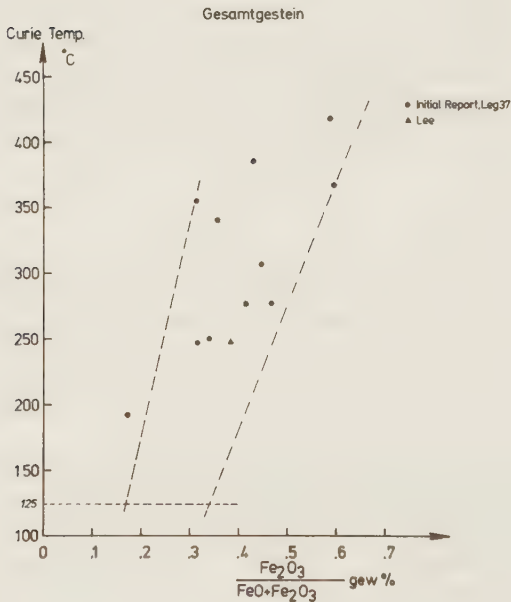


Abb. 4b: Curie-Temp. aufgetragen gegen das $Fe_2O_3/FeO+Fe_2O_3$ -Verhältnis des Gesamtgesteins. Im Gegensatz zu den separierten Titanomagnetiten scheint, trotz der größeren Variationsbreite des $Fe_2O_3/FeO+Fe_2O_3$, die Oxidation im Gesamtgestein schneller zu verlaufen.

7.5 CURIE-TEMPERATUR UND OXIDATION DER TITANOMAGNETITE

In der Literatur wird der Oxidationsparameter z von Titanomagnetit fast ausschließlich durch die Curie-Temperatur und/oder die Gitterkonstante a_0 , entsprechend dem Readman und O'Reilly Diagramm (1972), bestimmt. Der Schnittpunkt der beiden Linien (siehe Abb. 46, Curie-Temp. und Gitterkonstante) im System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ gibt dann die Lage im ternären System an und damit den jeweiligen z -Wert. Die Ergebnisse der Autoren resultieren aus der künstlichen Oxidation reiner, synthetischer Titanomagnetite bei $T < 300^\circ\text{C}$ zu Titanomaghemit. Andere Kationen als Ti bleiben dabei unberücksichtigt, was nicht ganz unproblematisch ist, wie die Arbeit von Richards et al. (1973) zeigt. Mit Hilfe des Readman-O'Reilly-Diagrammes werden auch die z Werte der Ozeanbasalte z. B. in den Initial Reports des Deep-Sea-Drilling-Projektes bestimmt (z. B. Ade-Hall et al. 1976, Grommé und Mankinen 1976). Lediglich Bleil und Petersen (1977) berücksichtigen dabei den Al- und Mg-Gehalt entsprechend den Angaben nach Richards et al. (1975) und korrigieren damit den z -Wert der aus dem Readman und O'Reilly Diagramm erhalten wurde. Um von dieser indirekten Methode zur Bestimmung des Oxidationsparameters z wegzukommen, wurde das $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO+Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis der Titanomagnetite direkt gemessen.

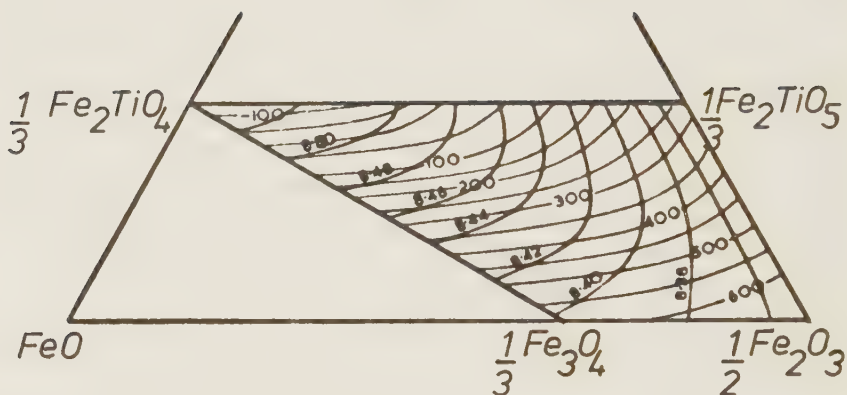


Abb. 46: Linien der Curie-Temp. und der Gitterkonstanten eingetragen in das ternäre System $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$. Der Schnittpunkt der Linien für Gitterkonstante und Curie-Temp. repräsentiert die Zusammensetzung im ternären System. Der Abstand dieses Schnittpunktes von der Ulvöspinell-Magnetit Konode ist ein Maß für die Oxidation (nach Readman & O'Reilly 1972).

Diese Methode der direkten Bestimmung des Oxidationsgrades von natürlichen Titanomagnetiten wurde bis jetzt nur von wenigen Bearbeitern durchgeführt. Der Grund dafür dürfte bei den natürlichen Titanomagnetiten - insbesondere bei denen der Ozeanbasalte - in der geringen Korngröße liegen, die das Extraktionsverfahren schwierig und mühselig gestaltet. Die mitt-

lere Korngröße der Titanomagnetite in den Pillowbasalten, um solche handelt es sich vornehmlich bei diesen Untersuchungen, liegt um 5 μ . Obwohl für die Separation der Titanomagnetite, Problem mit "großen Körnern" ausgesucht wurden, war die Korngröße immer noch sehr fein (1-20 μ). Dementsprechend hoch war auch die Verunreinigung der extrahierten Erzfraktion mit Silikaten, obwohl mit Clericis-Lösung zentriugiert wurde. Da sich aber die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse der verunreinigenden Silikate von den $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnissen der Titanomagnetite unterscheiden (das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis der Silikate ist normalerweise höher), mußte das für die extrahierte Erzfraktion gemessene $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis entsprechend korrigiert werden, zumal die Reinheit der extrahierten Fraktionen kaum besser als 50 % war. Für die Korrektur war es nötig, einmal den Eisengehalt der Gesamtprobe und der extrahierten Fraktion zu kennen, den optisch bestimmten Anteil der Titanomagnetite im Gesamtgestein und außerdem den Grad der Verunreinigung der extrahierten Fraktion. Der Volumengehalt der Titanomagnetite im Gesamtgestein wurde mit einem Quantimet optisch bestimmt. Der Grad der Verunreinigung der extrahierten Erzfraktion kann aus dem gemessenen Siliziumgehalt angegeben werden. Die gemessenen und die nach diesem Verfahren korrigierten $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Werte sind in der Tabelle 14 und in der Abb. 47 angegeben. Als beste Näherung der Meßpunkte ergibt sich die ausgezogene Kurve. Die Daten für den Ausgangspunkt der Kurve, d.h. für $z=0$, wurden experimentell aus dem synthetischen Titanomagnetit $\text{Fe}_{2.27}\text{Al}_{.07}\text{Mg}_{.06}\text{Mn}_{.02}\text{Ti}_{.58}\text{O}_4$ bestimmt. Wie bereits oben beschrieben, wird diese Zusammensetzung als typisch für einen primären Titanomagnetit in Ozeanbasalten angesehen. Aus der Tabelle 14 ist für diesen stöchiometrischen Titanomagnetit ($z=0$) ein $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ Verhältnis von 0.36 und eine Curie-Temp. von 125°C zu entnehmen.

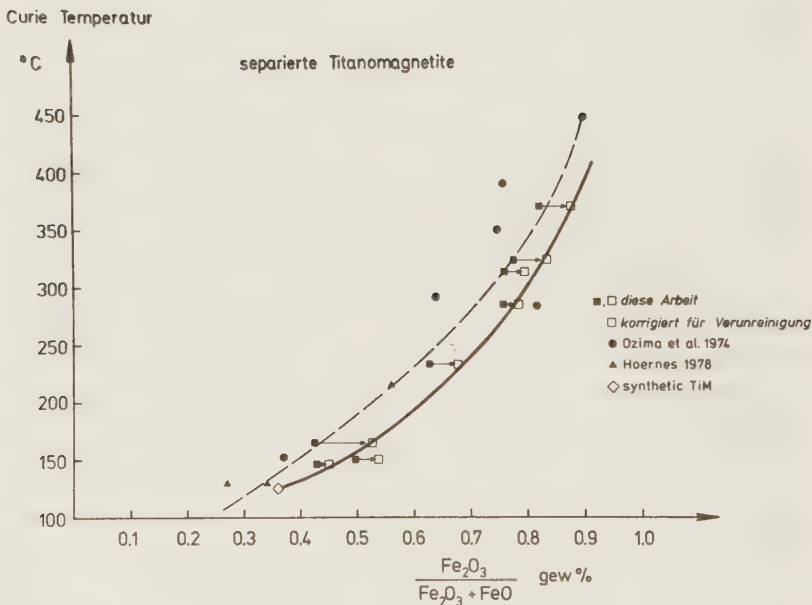


Abb. 47: Curie-Temp. aufgetragen gegen das $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis der separierten Titanomagnetite. Gestrichelt eingezeichnet ist das nicht-korrigierte Oxidationsverhältnis, wobei der Einfluß der Silikatverunreinigung nicht eliminiert wurde. Die ausgezogene Kurve gibt die korrigierten $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ Werte an.

Die in Abb. 47 ebenfalls eingetragenen Daten von Ozima et al. (1974) und Hoernes (mdl. Mitteilung) zeigen weitaus größere Streubereiche. Dies ist aber insofern nicht erstaunlich, da bei Ozima Proben verschiedener lithologischer Einheiten - z. B. frische Tholeiite des Ozeanbodens, Proben von seamounts, die wesentlich alkalireicher sind und deren Titanomagnetite höhere Al- und Mg-Gehalte haben (Petersen 1976), Mugearite,

Trachyte - betrachtet werden. Ferner wurden bei Ozima et al. (1974) auch deuterisch oxidierte Titanomagnetite in die Untersuchung miteinbezogen, was aber für die hier dargestellte Betrachtungsweise unzulässig ist.

Für die in dieser Arbeit wiedergegebenen Kurve $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ gegen T_c wurden nur Proben einheitlicher Lithologie (Tholeiite des Ozeanbodens) mit ausschließlich Tiertemperatur-oxidation gewählt. Ausgehend von einem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3=0.36$ (für $z=0$), wie es für einen ursprünglichen Titanomagnetit $\text{Fe}_{1.5}^{2+}\text{Fe}_{1.5}^{3+}\text{Al}_{0.07}^{3+}\text{Mn}_{0.06}^{2+}\text{Mn}_{0.02}^{2+}\text{Ti}_{0.58}^{4+}\text{O}_4^{2-}$ bestimmt wurde, kann dieses Fe-Verhältnis, entsprechend den Werten der Tabelle 12 in z-Werte transformiert werden.

Tabelle 13:

Synthetischer Spinell $\text{Fe}_{2.27}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_4$, entsprechend einer primären Zusammensetzung der Titanomagnetite in den ozeanischen Tholeiitbasalten, wie sie in dieser Arbeit abgeleitet wurde.

Curie-Temperatur °C	Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur Gauss x cm ³ /g	Gitterkonstante Å
125±2	26±2	8.475±0.003

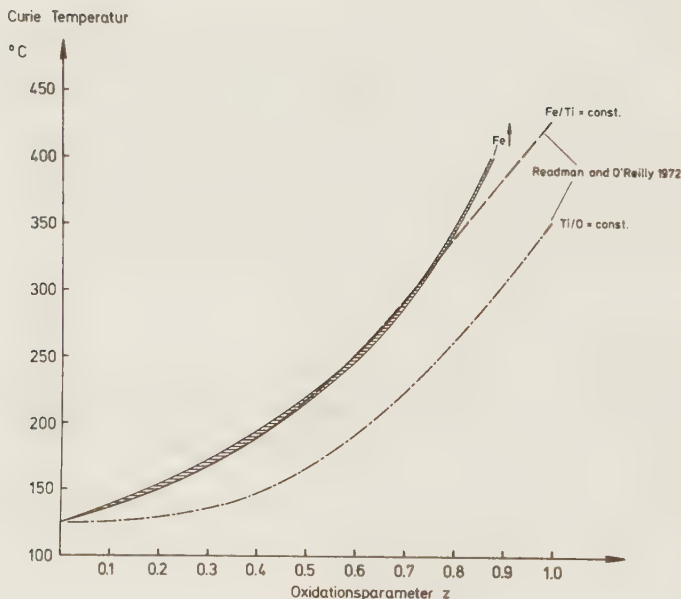


Abb. 48: Curie-Temp. aufgetragen gegen den Oxidationsparameter z der separierten Titanomagnetite. Die schraffierte Kurve wurde durch Transformation der in Abb. 46 ausgezogenen Kurve für $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ Werte in z -Werte (siehe Text) erhalten. Diese Kurve repräsentiert einen Oxidationsmechanismus mit einer Fe-Emigration, wobei $\text{Ti}/\text{O}=\text{const.}$ bleibt. Ebenso sind in dem Diagramm zwei Kurven eingezeichnet, deren T_c und z -Werte aus Readman & O'Reilly (1972) fig. 7 b^c entlang der Linie $\text{Ti}/\text{O}=\text{const.}$ (strichpunktiert) und entlang der Linie $\text{Fe}/\text{Ti}=\text{const.}$ (gestrichelt) entnommen wurden. Entsprechend dem Modell einer Fe-Emigration sollte die schraffierte Kurve der strichpunktierten Kurve $\text{Ti}/\text{O}=\text{const.}$ folgen, anstatt der Kurve $\text{Fe}/\text{Ti}=\text{const.}$ Dieses Paradoxon wird im Text diskutiert.

Tabelle 14: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, z-Parameter, Gitterkonstante a_0 und Curie-Temperatur T_C der separierten Titanomagnetite

Leg	Site	Probe	Alter $\times 10^6$ a	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}$		k	z	$a_0(\text{\AA})$	$T_C(^{\circ}\text{C})^b$	$T_C(^{\circ}\text{C})^c$
				Fe_2O_3	$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$					
Famous	Alv		.1-.4	.425		.51	.11	8.483 ± 0.002	165	167
		521-4-2								
42	373A	7/3	5	.761		.771				285
		105-110								
43	384	22/1	105	.779		.83	.69	8.416	323	340
		118-120								
43	386	66-00-3	104	.763		.78	.67	8.437	313	345
43	387	50/2	135	.822		.88	.76	8.411		370
		154-137								
46	396B	15/4	9	.628		.66	.46	8.444	233	255
		59-61								
54	428A	1-3-30	1.2-1.8	.498		.53	.24	8.477	150	160
54	428A	5-4-6	1.2-1.8	.430		.44	.12	8.476	147	153

k= $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ korrigiert für die Verunreinigung der separierten Titanomagnetite
z=Oxidationsparameter abgeleitet von den korrigierten $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ Werten
b=Curie-Temperatur der separierten Titanomagnetite
c=Curie-Temperatur des Gesamtgesteins

Diese Transformation läßt sich dann für die verschiedenen Oxidationsmodelle durchführen (Abb. 48). Einmal verläuft die Oxidation dabei im ternären System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ entlang der Linien Fe/Ti=const. Das andere Mal verläuft die Oxidation entlang der Linien Ti/O=const. Die entsprechenden Curie-Temp. und z-Werte können nun dem Diagramm von Readman und O'Reilly (Abb. 46) direkt entnommen werden. Will man die aus dem Readman-O'Reilly Diagramm entnommenen Kurven mit den direkt hier gemessenen Werten vergleichen, so ist im Readman-O'Reilly Diagramm von einem Ausgangspunkt zu starten, der die gleiche Curie-Temp. besitzt, wie ein primärer Titanomagnetit im Ozeanbasalt. Der äquivalente Titanomagnetit des Ausgangspunktes besitzt ein $x=0.63$. In der Abb. 48 zeigt sich nun folgendes bemerkenswerte Ergebnis: Die Kurve für eine Fe^{3+} -Emigration ist nahezu deckungsgleich mit der aus dem Readman und O'Reilly Diagramm entnommenen Kurve für eine Oxidation mit konstantem Fe/Ti , nicht aber mit der entsprechenden Kurve für Ti/O=const. , was man eigentlich erwarten sollte. Dieses widersprüchliche Ergebnis kann folgendermaßen gedeutet werden:

1. Der Autor hat seine Mikrosondenanalysen falsch gedeutet und das Fe/Ti -Verhältnis der Titanomagnetite bleibt bei der Tieftemperaturoxidation konstant.

2. Readman und O'Reilly haben ihre experimentellen Daten falsch interpretiert.

3. Der Mechanismus der Tieftemperaturoxidation verläuft in der Natur anders als im Labor, d.h. die natürlichen Titanomagemite der Ozeanbasalte können nicht mit den synthetischen verglichen werden.

zu 1. Nach Meinung des Autors zeigen die Mikrosondenanalysen der Titanomagnetite der Ozeanbasalte einen überzeugenden Trend zur Fe-Verarmung im Verlauf der Tieftemperaturoxidation. Den gleichen Trend zeigen die Mikrosondenanalysen von Johnson und Melson (1978) an Proben von Leg 45. Darüber hinaus zeigen die Analysen von Prevôt (1963) und die des Autors an einem nur teilweise maghemitisierten Titanomagnetitkorn überdeutlich einen Fe-Verlust in den oxidierten Partien, nicht aber gleich-

zeitig einen Ti-Verlust, sondern im Gegenteil eher einen geringen Anstieg des Ti-Gehaltes. Die Mikrosondenanalysen belegen also überzeugend eine Fe-Emigration aus den Titanomagnetiten im Verlauf der Tieftemperaturoxidation, wie es schon aus den erzmikroskopischen Beobachtungen von verschiedenen Bearbeitern gefordert worden war.

zu 2. Für die synthetischen Titanomagnetite, an denen Readman und O'Reilly (1972) den Oxidationsmechanismus der Tieftemperaturoxidation studierten, liegen keine erzmikroskopischen Beobachtungen der oxidierten Proben vor, noch wurde das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis direkt gemessen, sondern aus der Gewichtszunahme der oxidierten Proben bestimmt.

Nimmt man nun in einem Gedankenexperiment an, daß auch bei Readman und O'Reilly im Verlauf der Tieftemperaturoxidation Fe-Ionen auswandern und an der Kristalloberfläche nicht wieder einen identischen Titanomagnetit aufbauen, sondern als feines Hämatithäutchen den Mutterkristall umgeben, so kann deren Oxidation ebenfalls als Fe-Emigrationsmodell betrachtet werden. Allerdings ist das Oxidationsprodukt jetzt kein homogener Titanomagnetit mehr, sondern ein zweiphasiges Produkt, bestehend aus einem Titanomagnetit im Inneren (Mutterkristall) und einem Hämatit außen. Der maximale Gehalt der Fe-Ionen, die emigrieren können, beträgt 10Gew.% für $z=1$ und $x=0.6$. Dieser Betrag für $z=1$ und erst recht für kleinere z -Werte kann aber in den Röntgendiffraktometeraufnahmen leicht übersehen bzw. überhaupt nicht festgestellt werden. Zum anderen kann auch aus den I_s -T Kurven nicht auf ein einphasiges Oxidationsprodukt geschlossen werden, da der Hämatit als nicht-magnetische oder nur sehr schwach magnetische Phase dort nicht in Erscheinung tritt. Stellt man nun eine mögliche Zweiphasigkeit des Oxidationsproduktes von Readman und O'Reilly in Rechnung und ferner die paradoxe Übereinstimmung deren Oxidationslinie $\text{Fe}/\text{Ti}=\text{const.}$ mit der Linie $\text{Ti}/\text{O}=\text{const.}$ des Autors, so ergibt sich, daß die Oxidationslinien $\text{Fe}/\text{Ti}=\text{const.}$ von Readman und O'Reilly um einen bestimmten Winkel nach oben geklappt werden müssen, um die richtige Lage der magnetischen Phase im ternären System

$\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ anzugeben. Der Winkelbetrag entspricht genau der Linie $\text{Ti/O}=\text{const.}$ in deren Diagramm.

zu 3. Ein Unterschied des Oxidationsmechanismus der Tieftemperaturoxidation an natürlichen und an synthetischen Proben könnte dadurch gegeben sein, daß bei letzteren die Titanomagnetitkörner nicht von Silikaten umschlossen sind und zum anderen die Oxidation bei wesentlich höheren (bis zu 300°C) Temperaturen verläuft, um zu erträglichen Oxidationszeiten zu kommen.

Die Schlußfolgerung, die aus diesen Überlegungen gezogen werden muß, ist die, daß das Readman-O'Reilly Diagramm in der vorliegenden Form nicht zur Bestimmung des Oxidationsgrades der Titanomagnetite in den Ozeanbasalten herangezogen werden kann.

7.6 VARIATION DER INTENSITÄT DER MAGNETISIERUNG AUFGRUND DES Fe-EMIGRATIONSMODELLES

In den Arbeiten von Irving (1970) und Irving et al. (1970) wurde erstmalig der Zusammenhang zwischen mineralogischen und magnetischen Eigenschaften an gedregten Proben des Ozeanbodens untersucht. Die Proben entstammen einem Profil, das den mittelatlantischen Rücken bei 45°N schneidet und sich nach beiden Seiten des Rückens etwa 150 km weit erstreckt. Als wichtigstes Ergebnis fanden die Autoren dabei eine drastische Abnahme des $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses, d.h. ein starkes Ansteigen des Oxidationsverhältnisses für die Gesamtgesteinsproben und gleichfalls ein drastisches Abnehmen der NRM-Intensität mit zunehmendem Abstand vom Rücken. Die negative Korrelation, Abnahme der NRM-Intensität und gleichzeitiges Ansteigen des Oxidationsverhältnisses für das Gesamtgestein, wird durch die experimentellen Ergebnisse von Sakamoto et al. (1968), Ozima und Larson (1970) und Readman und O'Reilly (1972) an synthetischen Titanomagnetiten verständlich, die eine deutliche Abnahme der Intensität der Magnetisierung mit zunehmender Tieftemperaturoxidation zeigen. Demnach nimmt also die Intensität der Magne-

tisierung, sowohl der NRM als auch der Sättigungsmagnetisierung, mit zunehmender Tieftemperaturoxidation ab. Übertragen auf das magnetische Streifenmuster der Ozeane bedeutet dies, daß die Amplituden der Erdmagnetfeld-Anomalien vom aktiven Rücken nach den Seiten generell abnehmen sollten, was auch tatsächlich beobachtet wird.

Dieser Zusammenhang wurde ebenfalls an dem, bei dieser Arbeit verwendeten Material überprüft. Dabei wurden nur solche Proben verwendet, die durch ihre Curie-Temp. und die Form ihrer $I_s - T$ Kurven einerseits und durch erzmikroskopische Beobachtung andererseits, einwandfrei als Produkt der Tieftemperaturoxidation erkannt wurden. Ferner war der Gehalt der Titanomagnetite in den Basaltproben an einem Quantimet bestimmt worden. Nach Angaben von Bleil (mdl. Mitteilung) liegen die Volumengehalte, die mit Hilfe eines Pointcounters ermittelt wurden, um den Faktor 1.5-2.5 höher als die am Quantimet ermittelten, je nach Korngröße. Eigene Untersuchungen mit dem Pointcounter bestätigen dies und führen für sehr kleine Körner (um 1μ) zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen. Um statistisch abgesicherte Volumengehalte der Titanomagnetite zu gewährleisten, werden deshalb nur die Quantimetwerte verwendet. Um die Proben miteinander vergleichen zu können, wurde die gemessene Intensität der Gesteinsmagnetisierung umgerechnet auf die spezifische Sättigungsmagnetisierung der Titanomagnetite und zwar nach folgender Formel (siehe Petersen 1965):

$$\begin{array}{lcl} \text{spez. Sättigungs-} & & \text{spez. Sättigungsmagnetisierung des} \\ \text{magnetisierung des} & = & \text{Gesteins} \times \text{Volumengehalt der Titanom-} \\ \text{magnetischen Minerals} & & \text{magnetite im Gestein} \times \text{Dichte Basalt/} \\ & & \text{Dichte Titanomagnetit} \end{array}$$

Die spez. Sättigungsmagnetisierung des synthetischen Titanomagnetit ($\text{Fe}_{2.27}\text{Al}_{.07}\text{Mg}_{.06}\text{Mn}_{.02}\text{Ti}_{.58}\text{O}_4$) fällt dann gut in den Bereich, der auch für die entsprechenden Proben der Ozeanbasalte zutrifft (Abb. 49).

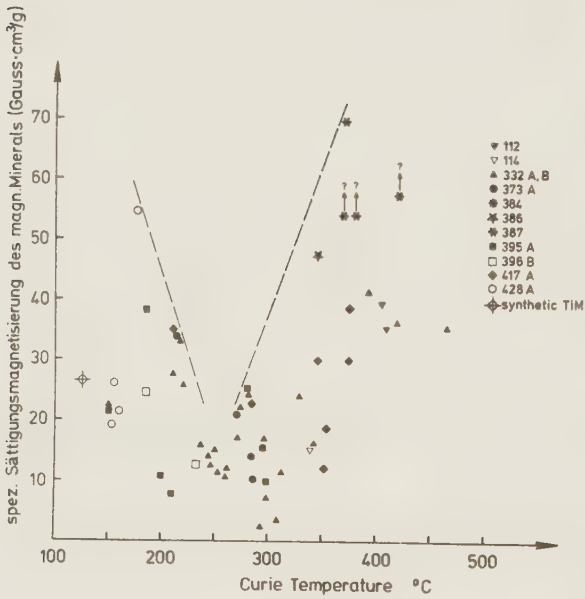


Abb. 49: Spezifische Sättigungsmagnetisierung des magnetischen Minerals aufgetragen gegen die Curie-Temp. Die spez. Mineral-Magnetisierung resultiert aus der spez. Gesteinsmagnetisierung und dem optisch bestimmten Titanomagnetitanteil im Gestein (siehe Text).

Tabelle 15: Curie-Temperatur T_C , Erz-Gehalt, spezifische Sättigungsmagnetisierung I_S , NRM und Gitterkonstante a_0 der Titanomagnetite

Leg	Site	Probe	$T_C (^{\circ}C)$	vol.% Erz	I_S (Gest.) 10^{-2} emu/g	I_S (Min.) emu/g	NRM 10^{-3} Gauss	$a_0 (\text{\AA})$
12	112	17/1 99-100	405	1,9	124			8,405
12	112	17/1 118-119	410	2.1	123			8.405
12	114	9/1 8-9	340	1.2	30			8.373
37	332A	6/2 107-109	343	0.6	16	16	2. 6	8.378
37	332A	8/1 50-52	313	1.3	24.5	11	7.89	8.369
37	332A	12/1 81-83	273	1.0	37	22	3.69	8.388
37	332A	17/1 50-52	250	1.1	27.4	15	0.69	8.391
37	332A	29/1 65-66	247	1.3	27	12	1.76	8.406
37	332A	30/1 135-137	262	1.4	27.6	12	1.89	8.403
37	332A	32/2 28-30	271	0.6	17	17	3.77	8.425
37	332A	36/1 21-23	297	1.0	28.5	17	1.20	8.388
37	332A	37/1 101-103	237	1.5	39.5	16	5.37	8.427
37	332A	40/3 35-37	282	0.4	16	24	0.60	8.404
37	332B	1/5 57-60	393	0.2	13.8	41	1.62	8.375
37	332B	2/4 122-125	467	0.2	11.8	35	1.52	8.358
37	332B	3/1 27-30	420	0.2	12	36	1.95	8.367
37	332B	6/1 111-114	253	1.2	22.5	11	7.98	8.400
37	332B	9/1 88-99	244	1.2	28	14	1.18	8.415

Tabelle 15: Fortsetzung

Leg	Site	Probe	$T_c(^{\circ}\text{C})$	vol.% Erz	$I_s(\text{Gest.})$ 10^{-2} emu/g	$I_s(\text{Min.})$ emu/g	NRM 10^{-5} Gauss	$a_o(\text{\AA})$
37	332B	10/3 39-41	150	1.6	58.5	22	2.68	8.464
37	332B	15/1 103-105	260	1.4	24.8	11	2.65	8.410
37	332B	16/2 63-65	328	0.3	12	21	10.29	8.366
37	332B	25/1 106-113	298	0.8	9.5	7	4.92	8.379
37	332B	31/1 116-119	293	1.3	4.5	2	1.70	8.377
37	332B	44/5 124-126	217	1.3	71.5	33	0.81	8.452
37	332B	46/2 58-61	210	1.7	79	28	2.54	8.453
42	373A	3/3 40-45	287	0.9	15.5	10	2.44	
42	373A	6/CC	270	0.8	18	21	1.68	
42	373A	7/2 51-54	295		34		3.28	
42	373A	7/2 143-146	275		31		3.54	
42	373A	7/3 105-110	285	1.2	28	14	1.61	
42	373A	120B	215	1.3	73	34	3.53	
43	384	22/1 118-120	340	1.2	67.5	34	2.93	8.416
43	386	66-1-1	360		60		3.94	
43	386	66-2-14	410		110		0.64	
43	386	66/CC	345	1.1	87.2	48	3.59	8.437
43	387	50/1 35-38	370	0.9	105	70	0.95	
43	387	50/1 98-101	420	0.2?	95.5	29?	3.24	
43	387	50/2 30-33	380	0.1?	90	540?	4.15	
43	387	50/2 48-51	390		77		4.19	

Tabelle 15: Fortsetzung

Leg	Site	Probe	T _c (°C)	vol.% Erz	I _s (Gest.) 10 ⁻² emu/g	I _s (Min.) emu/g	NRM 10 ⁻³ Gauss	a ₀ (Å)
43	387	50/2 134-137	370	0.3?	90	180?	2.62	8.411
45	395A	11/2 100-106	150	1.6	58	22		
45	395A	14/1 87-99	210	2.5	32	8		
45	395A	14/2 125-134	185	1.3	83	38		
45	395A	32/1 140-150	200	2.6	46	11		
45	395A	61/1 140-150	280	0.6	25.5	26		
45	395A	63/4 115-122	295	1.2	31	15		
45	395A	64/2 109-112	300	1.2	20	10		
46	396B	15/2 120-122	185	1.6	65	24	1.58	
46	396B	15/4 59-61	233	1.6	33.5	13	1.28	
51	417	37/3 23-25	355	0.7	22	31		
51	417	38/2 28-31	375	0.3	15	50		
51	417	39/1 37-40	345	2.5	13	50		
51	417	41/1 103-105	285	2.0	76	38		
51	417	41/2 68-70	355	1.0	20	20		
51	417	43/4 27-30	210	1.5	88	59		
51	417	44/1 52-55	375	1.8	115	64		
52	417D	63/2 12-14	230		104			
52	417D	68/3 64-66	320		110			

Tabelle 15: Fortsetzung

Leg	Site	Probe	$T_c (^{\circ}\text{C})$	vol.% Erz	$I_s (\text{Gest.})$ 10^{-2} emu/g	$I_s (\text{Min.})$ emu/g	NRM 10^{-3} Gauss	$a_o (\text{\AA})$
52	417D	68/5 89-92	250		127			
52	417D	69/2 35-37	240		118			
54	428A	1-3-3C	155	2.4	104	26		8.483
54	428A	2/1 68/71	177	0.8	73	55		
54	428A	5/2 85-88	160	3.1	110	21		
54	428A	5/4 89-91	153	3.1	102	20	5.55	8.486

$I_s (\text{Gest.})$ = Sättigungsmagnetisierung des Gesamtgesteins gemessen bei Raumtemperatur in 1800 Oe.

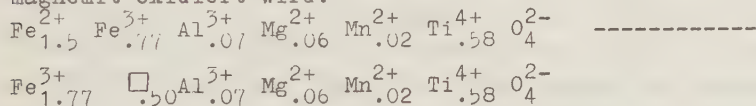
$I_s (\text{Min.})$ = Sättigungsmagnetisierung des magnetischen Minerals.

Die Abb. 49 zeigt die spezifische Sättigungsmagnetisierung der Titanomagnetite, aufgetragen gegen die Curie-Temp. Es ist eine deutliche Abnahme der spez. Sättigungsmagnetisierung mit wachsendem z zu erkennen. Dieser Trend hält bis zu einer Curie-Temp. von 250°C an (entspricht einem $z=0.6$). Für höhere Curie-Temp. (entsprechend höheren z -Werten) kehrt sich dieser Trend aber um und die spez. Sättigungsmagnetisierung nimmt wieder zu. Die Unsicherheit der mit Fragezeichen versehenen Werte beruht möglicherweise auf einem Fehler bei der Bestimmung des Volumenanteiles der Titanomagnetite, da an diesen Proben die Korngrößen selbst für das Quantimet an der Grenze des Auflösbaren lagen. Aber trotz dieser Unsicherheit bleibt der Trend deutlich erhalten. Auffälligerweise zeigt nun die Gitterkonstante a_o der Titanomagnetite, aufgetragen gegen die Curie-Temp. (Abb. 43 und Tabelle 15), ebenfalls im Bereich von $T_c=250^{\circ}\text{C}$ eine Anomalie. Wenn der Anstieg der Magnetisierung für Curie-Temperaturen höher als 250°C (d.h. $z=0.6$) wirklich

ein genereller Trend in den Ozeanbasalten ist, so sollte sich dies auch in der Amplitude der marinen Magnetfeldanomalien widerspiegeln. Sind die großen Amplituden der mesozoischen M-Anomalien dadurch erklärbar? Zur Erklärung der Zunahme der Intensität der Magnetisierung für hohe z-Werte sind folgende Fälle möglich:

1. Der metastabile Titanomagnetit wird in Magnetit und andere stabile Fe-Ti-Oxide umgewandelt. Readman und O'Reilly (1970) nennen diesen Vorgang Inversion. Solch eine Inversion hat möglicherweise in der Probe 112,17/1(99-100) stattgefunden. Bei allen anderen Proben handelt es sich aber um einphasige Titanomagnetite, kann also Inversion als Ursache für die Magnetisierungserhöhung ausgeschlossen werden.

2. Bildung von Leerstellen im Spinellgitter, entsprechend der Fe-Emigration. Für die Diskussion wird wieder ein stöchiometrischer Titanomagnetit (primäre Zusammensetzung wie oben) zugrunde gelegt, der zu einem nicht stöchiometrischen Titanomagnetit oxidiert wird:

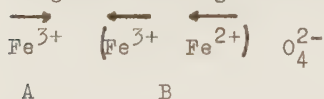


Da die Kationenverteilung der Ausgangszusammensetzung natürlich ausschlaggebend ist für die des Oxidationsproduktes, werden die verschiedenen Kationenverteilungsmodelle von Akimoto, Neel-Chevallier-Bolfa-Mathieu und von O'Reilly-Bannerjee diskutiert, die trotz verschiedener Einwände (Stephenson 1969, Bleil 1973), die Kationenverteilung am anschaulichsten darstellen. Ferner wird an der Annahme festgehalten, daß die Al-, Mg- Mn- und Ti-Ionen nur auf den B-Plätzen sitzen. Nach der Neel'schen Theorie der Ordnung atomarer Momente in Ferritsystemen (1948), kann man zwei magnetische Untergitter unterscheiden, die jeweils aus den Tetraeder-A-Plätzen bzw. den Oktaeder-B-Plätzen des Spinellgitters resultieren. Die atomaren Momente der Kationen auf gleichen Gitterplätzen sind parallel, die resultierenden Momente der Untergitter M_A und M_B jedoch antiparallel zueinander ausgerichtet. Der Betrag des Gesamtmo-

mentes M_S ergibt sich dann aus der Differenz der Momente der beiden Untergitter, wobei beim stöchiometrischen Titanomagnetit $M_B > M_A$ ist:

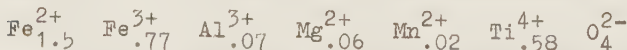
$$|M_S| = |M_B - M_A|$$

Die atomaren Momente der Ionen oder Atome resultieren aus den ungepaarten Elektronen, wobei das magnetische Moment eines ungepaarten Elektrons in Bohr'schen Magnetonen (μ_B) angegeben wird ($1\mu_B = 0.927 \times 10^{-20}$ emu). In der ersten Serie der Übergangselemente werden die 5 Energieniveaus der 3d-Elektronen zuerst jeweils nur mit einem Elektron besetzt und erst, wenn alle 5 Energieniveaus einfach besetzt sind, erfolgt deren zweifache Besetzung. Entsprechend dem Pauliverbot müssen zwei Elektronen ein und desselben Energieniveaus aber entgegengesetzten Spin haben. Mn^{2+} und Fe^{3+} , die 5 ungepaarte 3d-Elektronen mit parallelem Spin besitzen, haben ein magnetisches Moment von $5\mu_B$. Fe^{2+} besitzt sechs 3d-Elektronen, von denen zwei gepaart sind, so daß das resultierende Magnetische Moment den 4 ungepaarten Elektronen mit $4\mu_B$ entspricht. Al^{3+} , Mg^{2+} und Ti^{4+} haben keine ungepaarten Elektronen und folglich kein magnetisches Moment. Das magnetische Moment von Magnetit kann dann folgendermaßen geschrieben werden:



$$|M_S| = |M_B - M_A| = 5\mu_B + 4\mu_B - 5\mu_B = 4\mu_B$$

Nach diesen Angaben ist es dann möglich, das magnetische Moment des ursprünglichen Titanomagnetits



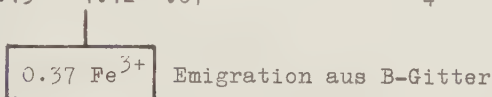
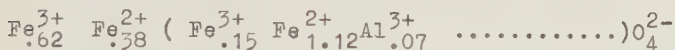
für verschiedene z-Werte zu berechnen. Dem jeweiligen z-Wert kann, gemäß Abb. 48, auch die entsprechende Curie-Temp. zugeordnet werden. In der weiteren Diskussion wird der Beitrag des Mn^{2+} zum Gesamtmoment nicht weiter berücksichtigt, da er einmal sehr gering ist und zum anderen bei Platztauschreaktionen des Fe nur einen konstanten Faktor im B-Untergitter darstellt,

an irgendwelchen Trends also nichts ändert. Es werden dann folgende Möglichkeiten betrachtet, die hier am Beispiel einer ursprünglichen Kationenverteilung nach O'Reilly und Bannerjee dargestellt sind:

7.6.1 Fe-EMIGRATION NUR VON B-PLÄTZEN

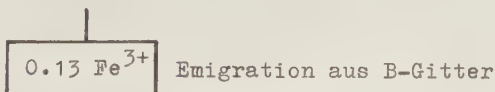
Die entstehenden Leerstellen sollen sich nur auf den B-Plätzen befinden. Zuerst soll das Fe^{3+} -Ion nur von den B-Plätzen emigrieren und der Ladungsausgleich ebenfalls im B-Gitter erfolgen. Dies soll solange vor sich gehen, bis sämtliches Fe^{2+} auf den B-Plätzen aufgebraucht ist. Dann soll Fe^{3+} weiter von den B-Plätzen emigrieren, der Ladungsausgleich aber jetzt im A-Gitter erfolgen.

$$z=0; \quad M_s = 0.61 \mu_B$$



ergibt:

$$z=0.74; \quad M_s = -0.13 \mu_B; \quad T_c = 315^\circ\text{C}$$



ergibt:

$$z=1; \quad M_s = -1.15 \mu_B$$



Entsprechend der Theorie von Neel (1948) läßt sich für eine solche Veränderung die Sequenz der Neel-Kurven vorhersagen. Nach dieser Theorie variiert die Art der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung I_s entsprechend dem Betrag der Magnetisierung der beiden Untergitter in den Ferriten. Ist nun, wie im obigen Beispiel der Fall, die Intensität der Magnetisierung des B-Gitters bei $z=0$ größer als die des A-Gitters, so nimmt die Magnetisierung des B-Gitters mit wachsendem z ab. Für ein bestimmtes z wird die Magnetisierung des B-Gitters gleich der des A-Gitters und für höhere z -Werte dominiert dann die Magnetisierung des A-Gitters, d.h. die Magnetisierungsrichtung kehrt sich um. Auf jeden Fall aber muß das Material für den z -Wert, an dem die Magnetisierung ihre Polarität ändert, ein L-Typ Ferrimagnet sein und für höhere z -Werte dann ein N-Typ. Für eine Oxidation nach dem aufgezeigten Schema wäre theoretisch die Folge Q-P-L-N-Q von Neel-Kurven zu erwarten (Ozima & Sakamoto 1971, Readman & O'Reilly 1972, Schult 1978).

Diese Vorhersage wurde an einer Reihe von Proben in Abb. 50 überprüft. Zu diesem Zweck wurde die Sättigungsmagnetisierung in einem Magnetfeld von 10 100 Oe im Temperaturbereich von flüssigem Stickstoff bis zur Curie-Temp. der Probe gemessen. Aus Abb. 50 geht nicht die vorhergesagte Sequenz der Neel-Kurven hervor sondern gemessen werden folgende Kurventypen: P-(L oder N)-P. Wie die Abb. 50 zeigt, scheiden hier die Modelle, die einen Vorzeichenwechsel des Gesamtmomentes zeigen, aus, da kein deutlicher N-Typ erkennbar ist.

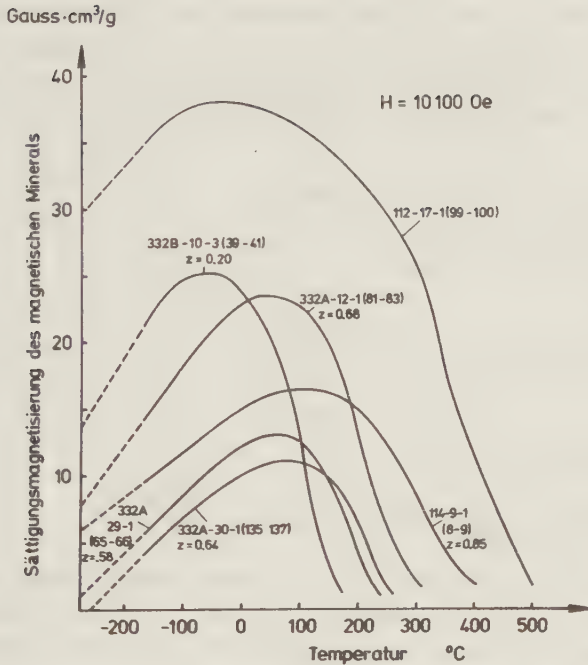
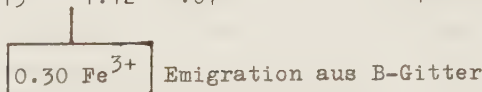
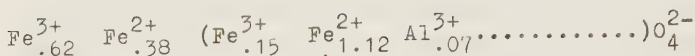


Abb. 50: Thermomagnetische Kurven der natürlichen Titanomagnetite gemessen in einem Magnetfeld von 10 1000 Oe. Die Magnetisierungswerte für 0 K wurden durch Extrapolation von 77 K erhalten. Für fortschreitende Oxidation werden folgende Neel-Kurventypen erhalten: P-(L oder N)-P.

7.6.2 Fe-EMIGRATION VON A- UND B-PLÄTZEN

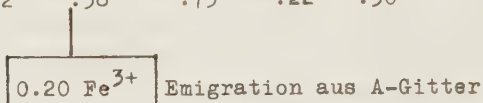
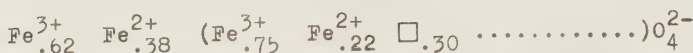
Die entstehenden Leerstellen sollen auf A- und B-Plätze verteilt werden. Hierbei sollen zuerst die Fe^{3+} -Ionen solange von den B-Plätzen emigrieren, bis die magnetischen Momente der A- und B-Untergitter gleich sind, d.h. das Gesamtmoment = 0 ist. Ab da soll Fe^{3+} nur mehr von den A-Plätzen abwandern.

$$z=0; \quad M_s=0.61 \mu_B$$



ergibt:

$$z=0.6; \quad M_s=0.01 \mu_B; \quad T_c=250^\circ\text{C}$$



ergibt:

$$z=1; \quad M_s=0.85 \mu_B$$



Nach diesem Schema ergibt sich zuerst eine Abnahme der Magnetisierung und dann für höhere z -Werte wiederum eine Zunahme der Magnetisierung. Das beobachtete Minimum der Magnetisierung bei 250°C (siehe Abb. 48) steht in Übereinstimmung mit einer Kationenverteilung nach O'Reilly-Bannerjee mit $z=0.6$ und $T_c=250^\circ\text{C}$. Im Neel-Chevallier Modell liegt das Minimum bei zu hohen z - und T_c -Werten ($z=0.8$, $T_c=350^\circ\text{C}$). Von der Theorie her sind für eine solche Verteilung nach diesem Schema P-L-P Neel-Kurven zu erwarten, wie sie auch tatsächlich gemessen wurden (Abb. 50).

O'Donovan und O'Reilly (1977) berichten eine ähnliche Sequenz von Neel-Kurven, gemessen an synthetischen, bei tiefen Temperaturen oxidierten, Titanomagnetiten der Zusammensetzung $\text{Fe}_{2.35}\text{Mg}_{0.05}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_4$. Nach diesen Autoren tritt hier der P-Typ der Neel-Kurven ausgehend von $z=0$ mit wachsendem z immer deutlicher hervor und erreicht bei $z=0.59$ fast den L-Typ. Mit weiter wachsendem z nimmt die charakteristische Form der P-Neel-

Kurve wiederum zu. Diese Beobachtung der Autoren deckt sich gut mit den hier gemachten Beobachtungen.

Ein Vergleich der gemessenen Werte der Sättigungsmagnetisierung und der nach dem Schema 7.6.2 errechneten Werte zeigt eine erstaunlich gute Übereinstimmung (Abb. 51). Für einen derartigen Vergleich ist es nötig, die Sättigungsmagnetisie-

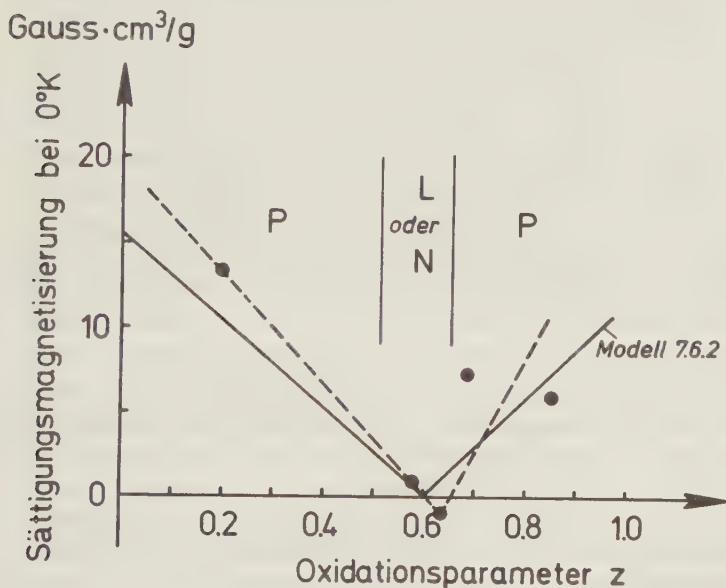


Abb. 51: Sättigungsmagnetisierung der Titanomagnetite aus Abb. 50 bei 0 K aufgetragen gegen ihren Oxidationsparameter z (ausgefüllte Kreise). Diese Kurve wird verglichen mit den theoretischen Werten, die sich für die Fe-Emigration Schema 7.6.2 ergeben (siehe Text). Ferner ist der Typ der Neel-Kurven für die entsprechenden Oxidationsstadien zu entnehmen.

rungs-Werte bei 0°K zu kennen. Mit der zur Verfügung stehenden Meßapparatur konnte jedoch nur bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffes gemessen werden. Die Meßdaten wurden dann von dieser Temperatur (77°K) auf 0°K extrapoliert. Diese Werte sind in der Abb. 51 verwendet.

Im Gegensatz zu Schema 7.6.1 würde eine Oxidation nach Schema 7.6.2 auch die Beobachtung erklären, warum die natürliche remanente Magnetisierung keine Umkehr erfährt, wenn der kritische z-Wert von 0.6 überschritten wird, wie aus der Abb. 51 hervorgeht. Es ist jedoch zu beachten, daß diesem Modell eine Willkür bei der Wahl der Fe-Emigration von den jeweiligen Untergittern des Spinells und der dadurch produzierten Leerstellen zugrunde liegt. Mag der tatsächliche Mechanismus der Fe-Auswanderung in der Natur vielleicht auch komplizierter sein, so konnte doch gezeigt werden, daß ein verhältnismäßig einfaches Modell in der Lage ist, den Großteil der beobachteten Phänomene zu erklären.

8. F O L G E R U N G E N A U S D E M F e - E M I G R A T I O N S - =====

M O D E L L

=====

8.1 VARIATION DER RICHTUNG DER MAGNETISIERUNG BEI DER TIEFTEMPERATUROXIDATION

Wie die vorhergehenden Untersuchungen zeigen, ändern sich die magnetischen Parameter der Ozeanbasalte mit zunehmendem Grad der Magnetisierung der Titanomagnetite. Nach Verhoogen (1962) und O'Reilly und Bannerjee (1966) sollten Selbstumkehr der Magnetisierung im Verlauf der Magnetisierung vorkommen. Nach den Überlegungen des vorherigen Kapitels scheinen solche Umkehrungen bei der Oxidation nach Schema (7.6.1) möglich, nicht aber bei dem hier für wahrscheinlicher gehaltenen Schema (7.6.2).

Im folgenden soll nun an Hand des Probenmaterials untersucht werden, ob die Tieftemperaturoxidation mit einem Polari-tätswechsel der NRM verbunden ist. Diese Frage ist von größter Bedeutung für die Interpretation der magnetischen Anomalien der Ozeane. Nach Vine und Matthews (1963) wird angenommen, daß die Titanomagnetite der frischen, ozeanischen Kruste als Träger der Magnetisierung, die natürliche, remanente Magnetisierung beibehalten, die sie bei der Platznahme der Basalte, im gerade herrschenden Erdfeld, erhalten haben. Gemäß dieser Theorie bleibt speziell die Richtung der Magnetisierung, während des seitlichen Wegdriftens, über Jahrmillionen erhalten. Nun haben aber die Untersuchungen gezeigt, daß sich die primäre Zusammensetzung der Titanomagnetite im Verlauf der Tieftemperaturoxidation verändert. Da sich diese Veränderungen am Meeresboden bei Temperaturen weit unterhalb der Curie-Temp. der primären Titanomagnetite der Ozeanbasalte abspielen, kann möglicherweise eine chemische remanente Magnetisierung (CRM) durch diesen Prozeß erworben werden. Dieser Vorgang könnte in dem jeweils herrschenden Erdfeld, lange nach der Extrusion der Basalte, zu einer Änderung der Richtung der Magnetisierung führen.

Eine CRM bildet sich in kleinen Körnern eines magnetischen Minerals, das sich aus kleinen Nuklei in Gegenwart des erdmagnetischen Feldes (Creer et al. 1975) entwickelt hat. Daher ist es unwahrscheinlich, daß durch das Fe-Emigrationsmodell, wie es hier als Hauptprozeß der Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite in den Ozeanbasalten diskutiert wird, eine CRM erworben wird, da ja keine isolierten Nuklei eines neuen magnetischen Minerals produziert werden. Vielmehr wird das emigrierte Fe entweder in nichtmagnetische Tonminerale eingebaut (Honnorez et al. 1978) oder durch Meerwasser abtransportiert. Experimentelle Untersuchungen von Marshall und Cox (1971) an Ozeanbasalten zeigen ebenfalls keine Änderung der ursprünglichen Richtung der remanenten Magnetisierung, solange die Oxidation unterhalb der Curie-Temp. der primären Titanomagnetite abläuft. Dagegen zeigen die Arbeiten von Butler (1973)

und Johnson und Merrill (1972 und 1973), daß der Erwerb einer CRM im Verlauf der Oxidation im Temperaturintervall von 50-200°C möglich ist. Erfolgt die Oxidation bei einer Temperatur über 135°C, so führt dies nach diesen Daten zu einem Anwachsen der chemischen Remanenz, die stärker ist als die ursprüngliche remanente Magnetisierung. Wenn die Oxidation bei Temperaturen unter 135°C abläuft, wird nur eine chemische Remanenz erzeugt, die wesentlich geringer ist als die ursprüngliche remanente Magnetisierung. Das Temperaturintervall von 50-200°C erscheint für die Bedingungen der Tieftemperaturoxidation am Ozeanboden jedoch zu hoch. Nimmt man für das Bodenwasser des Meeres eine Temperatur von 2-4°C an, so dürfte nahezu keine, oder allenfalls eine relativ schwache CRM (die in jedem Fall <10% der NRM beträgt) erworben werden, wie die Daten von Johnson und Merrill (1972, 1973) zeigen.

Die Frage nach der Änderung der Richtung der NRM wurde ebenfalls an dem DSDP-Bohrprofil 396B überprüft. Zu diesem Zweck wurden einzelne lithologische Einheiten untersucht, von denen man voraussetzen kann, daß sie in relativ kurzer Zeit gebildet wurden und die Titanomagnetite daher ihre NRM ursprünglich unter gleichen Bedingungen erworben haben. Die Abb. 52 zeigt die stabile Inklination der remanenten Magnetisierung für zwei Gesteinseinheiten der Bohrung 396B, aufgetragen gegen den Oxidationsparameter z . Obgleich z in einem weiten Bereich schwankt, läßt sich keine Korrelation mit der Variation der Richtung der Magnetisierung erkennen. Insbesondere ist keine Selbstumkehr zu beobachten, wenn der kritische Wert von $z=0.6$ durchlaufen wird. Ähnliche Beobachtungen macht Hall (1977), der ebenfalls zu dem Schluß kommt, daß die ursprüngliche Richtung der NRM durch die Tieftemperaturoxidation der Ozeanbasalte nicht signifikant verändert wird.

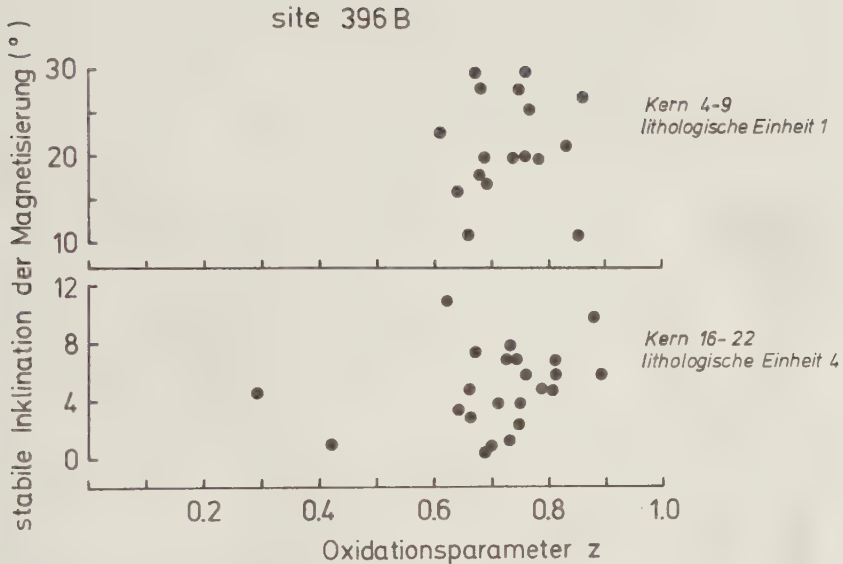


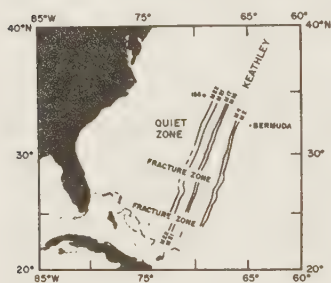
Abb. 52: Werte der stabilen Inklination zweier, verschiedener Gesteinseinheiten der Bohrung 396B aufgetragen gegen den Oxidationsparameter z der Titanomagnetite. Trotz des weiten Oxidationsbereiches wird keine Selbstumkehr der Magnetisierung beobachtet.

8.2 DIE MAGNETISCHEN QUIET ZONES

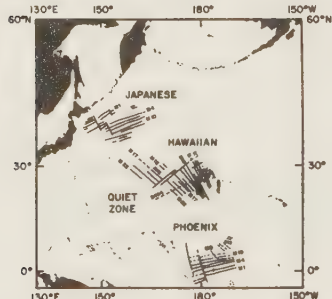
8.2.1 LAGE UND ALTER DER QUIET ZONES

Profile der Erdmagnetfeld-Anomalien über den Nordatlantik zeigen zwei 300-500 km breite Zonen, die durch sehr geringe Amplituden der magn. Anomalien charakterisiert sind (King et

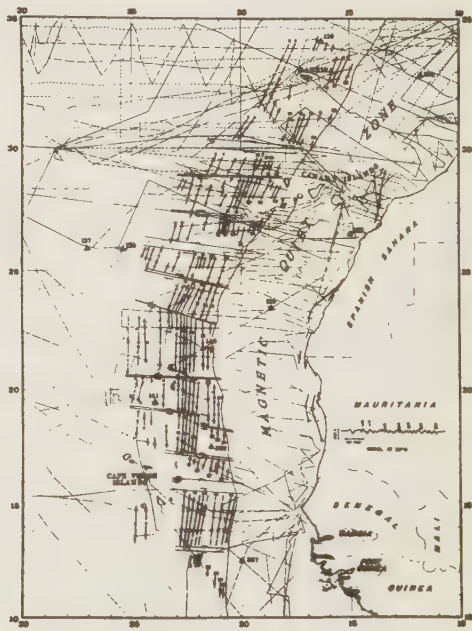
al. 1961, Heirtzler und Hayes 1967). Die westliche Zone liegt in 2000-2500 km Entfernung vom mittelatlantischen Rücken zwischen den Grand Banks und Westindien. Die östliche, afrikanische Zone erstreckt sich vom Sierra Leone Graben bis etwa Gibraltar. In diesen Zonen schwanken die Amplituden der Anomalien zwischen $\pm 20-50$ γ , im Gegensatz zu $\pm 100-300$ γ des übrigen Nordatlantik (Vogt et al. 1970). Die Größenordnung der Amplituden dieser sog. Quiet Zones liegt also im Bereich der täglichen Erdmagnetfeld-Schwankungen (Irving 1970).



a



c



b

Abb. 53: Karte der mesozoischen M-Anomalien und der kretazischen und jurassischen magnetischen Quiet Zones im Nordatlantik und Nordpazifik (nach Larson und Chase 1972, Vogt et al. 1971, Hayes und Rabinowitz 1975). a, b = Atlantik, c = Pazifik

Ebenso ist aus dem westlichen, zentralpazifischen Ozean eine magnetische Quiet Zone bekannt, die sich östlich der Phoenix-, Hawaiian und Japan-Lineation vom Nauru-Becken bis etwa Japan hinzieht (Abb. 53c).

Das Alter dieser Quiet Zones ist kretazisch. Man beobachtet jedoch an den äußersten Rändern des Atlantik und östlich der oben genannten Lineationen im Nordpazifik noch eine sog. jurassische Quiet Zone (Larson & Pitman 1972). Die gesamte Sequenz der magnetischen Anomalien läßt sich schematisch folgendermaßen angeben:

Sequenz der marinen, magnetischen Anomalien

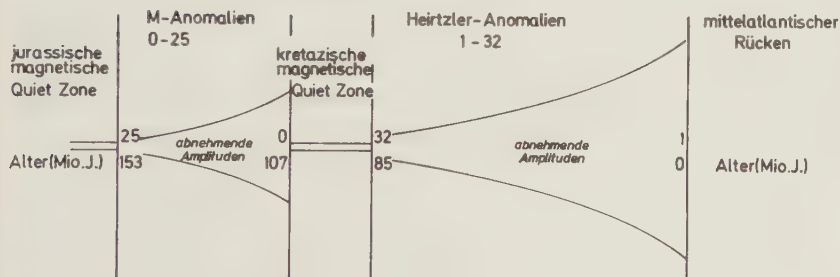


Abb. 54: Schema der Sequenz der marinen, magnetischen Anomalien. Der Intensitätsverlauf der Amplituden wird durch das Fe-Emigrationsmodell während der Tieftemperatur-oxidation der Titanomagnetite erklärt (siehe Text).

Hierbei nimmt die Amplitude der Anomalien ausgehend vom Zentrum eines aktiven ozeanischen Rückens zu zunehmend älteren Anomalien ab. Nach der Periode der kretazischen Quiet Zone aber zeichnen sich die mesozoischen M-Anomalien (Nomenklatur nach Larson und Chase 1972) durch einen scharfen Einsatz aus und besitzen dann Amplituden, wieder vergleichbar mit ganz jungen Anomalien. Etwa ab der Anomalie M21 nimmt die Amplitude dann wieder ab und verschwindet ganz. Dieser Bereich wird dann die jurassische, magnetische Quiet Zone genannt (Larson & Chase 1972, Larson & Pitmann 1972, Larson 1974). Schwierigkeiten bereitet einmal die genaue zeitliche Einstufung der magnetischen Quiet Zones und zum anderen deren Interpretation: Sind sie verursacht durch lange Perioden einheitlicher Polarität des Erdmagnetfeldes, oder durch Eigenschaften der magnetischen Ozeanbasalte selbst?

An Hand der Hawaii-Lineation, der Japan-Lineation, der Phoenix und der Keathley-Lineation gelang es einen vorläufigen Fahrplan des Polaritätswechsels des Erdmagnetfeldes für die Zeit des oberen Jura und der unteren Kreide zu erstellen (Hayes und Pitman 1970, Larson und Chase 1972, Larson und Pitman 1972, Hilde 1973, Hilde et al. 1974, Larson 1974). Durch die Bohrungen der Glomar Challenger (DSDP sites 100, 105, 166, 303, 304) konnten Larson und Hilde (1975) diese Profile zeitlich korrelieren und für die mesozoischen M-Anomalien den Zeitraum von 107-153 Mio.a. angeben. Wie oben schon geschildert, wird diese Phase von zwei Epochen¹⁾ langanhaltender, aber geringer Intensität der Magnetisierung eingerahmt, den magnetic quiet zones. Für die Polarität des Erdmagnetfeldes der quiet zones war normale Richtung angenommen worden (Helsley und Steiner 1974, McElhinny und Burek 1971). Die kretazische Quiet Zone wird der Mercanton-, die jurassische Quiet Zone der Graham-Normalepoche zugeordnet. Eine neuere Arbeit von Steiner

1) magnetische Epoche = langer Zeitraum einheitlicher Polarität des erdmagnetischen Feldes, benannt nach bedeutenden Geowissenschaftlern.

(1978) über die magnetische Polarität der jurassischen Summerville- und Curtis-Formation lassen aber an dieser Vorstellung Zweifel aufkommen und zeigen für den jüngeren Teil der jurassischen magnetischen Quiet Zones eine vorherrschende inverse Magnetisierung.

8.2.2 HYPOTHESEN ZUR ENTSTEHUNG DER QUIET ZONES

Es fehlt nun nicht an Hypothesen, dieses Phänomen der magnetischen Quiet Zones zu deuten, wobei zwei zentrale Fragen zu beantworten sind:

1. Wie läßt sich der Verlauf der Magnetfeld-Amplituden erklären, die vom mittelatlantischen Rücken ausgehend abnehmen, in der kretazischen quiet zone ein erstes Minimum durchlaufen, dann in den ersten M-Anomalien steil ansteigen, wiederum abnehmen und nach M25 das zweite Minimum, die jurassische quiet zone erreichen?

2. Herrschte während dieser Zeit (die Gesamtbreite der quiet zones von 500 km entspricht bei einer konst. Driftrate von 1cm/a immerhin einem Zeitraum von 50 Mio.a.) im Erdfeld immer ein und dieselbe Polarität, oder wechselte möglicherweise die Polarität zu schnell und die Driftrate war zu langsam um eine Auflösung der einzelnen Amplituden zu erreichen (z. B. Hayes & Rabinowitz 1975)?

Heirtzler und Hayes (1967) nehmen an, daß diese quiet zones ozeanische Kruste darstellen, die während des Sea-Floor-Spreading an der Grenze Karbon/Perm gebildet wurde. In dieser Zeit sind für das sog. Kiaman-Intervall für einen Zeitraum von 50 Mio. Jahren keine Umkehrungen der Richtung der Magnetisierung bekannt (Irving 1964, Irving und Parry 1963, Irving 1966). Die Quiet Zones werden dann mit dieser einheitlichen Polarität und der konstanten Driftrate von 1cm/a erklärt.

Drake und Nafe (1970) und Drake et al. (1968) vermuten dagegen in diesen Zonen eine andere ozeanische Kruste: ...the smooth zones represent original crust, quite different from that created in a spreading process and essentially non-magne-

tic". Ähnlich vermuten auch Hayes und Rabinowitz (1975) unterschiedliche Krustentypen, welche die magnetische Quiet Zone des westlichen Atlantik aufbauen. Ozeanische Kruste, gefördert in der Graham-Normalepoche, soll die mesozoischen M-Anomalien unterlagern und zu den Kontinenten hin soll entweder abgesunkene kontinentale oder entmagnetisierte ozeanische Kruste liegen.

Taylor et al. (1968) nehmen dagegen in ihrer Hypothese eine regionale, hydrothermale Metamorphose an, die zu einer Abnahme der Magnetisierung in diesen Zonen führt. Untersuchungen von Vogt et al. (1970) zeigen, daß die magnetic quiet zones im Nordatlantik durch ein Sea-Floor-Spreading in der frühen Trias erklärt werden können.

Nach Vogt et al. (1970) dürfte in diesem Zeitintervall der mittelatlantische Rücken und der pazifische Rücken vom magnetischen Äquator etwa senkrecht geschnitten worden sein. Dies hat zur Folge, daß dann in diesem Bereich die magnetischen Feldlinien horizontal und parallel zur Rückenachse verlaufen und daher keine Vertikalkomponente der Magnetisierung auftritt. Durch die parallele Ausrichtung der Magnetisierung parallel zu den Rücken entsteht folglich kein Anomalienmuster. Diese spezielle Anordnung ist daher auch eine Möglichkeit, die geringen Intensitäten der Amplituden in den magnetischen Quiet Zones zu erklären.

Irving (1970) dagegen ist der Ansicht, daß für die Erklärung der geringen Amplituden in den quiet zones die Korngröße der magnetischen Erzkomponente eine Rolle spielt. Er nimmt für seine Überlegungen Titanomagnetite mit 50-100 μ Korngröße für intrusive bzw. subaerische Basalte an, im Gegensatz zu den Ozeanbasalten, für die er Korngrößen $\leq 5 \mu$ veranschlagt. Irving geht davon aus, daß die größeren Körner eine geringere Stabilität der Magnetisierung besitzen und allmählich abmagnetisiert werden. Gestützt wird seine Ansicht durch Untersuchungen von Evans et al. (1968), Murty (1969) und Hargraves und Young (1969), die zeigen, daß die Stabilität der Magnetisierung eines Gesteinskörpers (z. B. bei Gabbros, Anorthositen, Dole-

ritten) durch die kleinen Magnetitkörner gegeben ist und nicht durch die großen. Aufgrund dieses Korngrößeneffektes nimmt Irving für die Quiet Zones eine Zusammensetzung aus basischen Intrusiva oder aus mächtigen subaerischen Basalten mit großen Titanomagnetitkörnern an, um die geringe Intensität der Amplituden der Magnetisierung zu erklären. Eine kritische Betrachtung der verschiedenen Hypothesen findet sich bei Emery et al. (1970) und Vogt et al. (1970) und soll hier nicht wiedergegeben werden. Prinzipiell aber liegt eine Schwäche der bisherigen Hypothesen darin, die magnetischen Quiet Zones als Fremdkörper der normalen ozeanischen Kruste zu betrachten. Einmal wird eine völlig andere Zusammensetzung der die magnetischen Quiet Zones unterlagernden Kruste gefordert, oder es werden lange Zeiträume konstanter Polarität des erdmagnetischen Feldes gefordert. Mit diesen Hypothesen lassen sich zwar die magnetischen Quiet Zones isoliert erklären, aber es ist damit nicht möglich, den Verlauf der Anomalien über die gesamte Sequenz zu deuten. Nicht zuletzt stellt vor allem der Einsatz der M-Anomalien mit ihren hohen Amplituden eine besondere Schwierigkeit für diese Hypothesen dar.

8.2.3 INTERPRETATION DER QUIET ZONES DURCH DAS Fe-EMIGRATIONS-MODELL

Eine Möglichkeit, den Verlauf der magnetischen Amplituden über die gesamte Sequenz zu erklären, bietet dagegen das hier beschriebene Oxidationsmodell der Titanomagnetite mit Fe-Emigration. Dieses Oxidationsmodell ergibt, wie oben dargestellt, genau den gewünschten Verlauf. Diese an den Ozeanbasalten gemessene und theoretisch ermittelte Kurve (Abb. 51) läßt sich zwanglos mit dem gesamten Intensitätsverlauf der magnetischen Amplituden korrelieren. Nimmt man für die Titanomagnetite eine einheitliche Ausgangszusammensetzung von

$\text{Fe}_{2.27} \text{Al}_{0.07} \text{Mg}_{0.06} \text{Mn}_{0.02} \text{Ti}_{0.58} \text{O}_4$ an, so läßt sich der Zusammenhang folgendermaßen herstellen: Die abnehmenden Amplituden der Heirtzler-Anomalien 1-32 beruhen auf einer Fe-Emigra-

tion aus den Titanomagnetiten im Verlauf der Tieftemperaturoxidation. Für $z=0.6$ wird dann ein Minimum der Sättigungsmagnetisierung erreicht. Diesem Minimum für $z=0.6$ im Modell entspricht die kretazische magnetische Quiet Zone in der Natur. Für höhere z -Werte steigt die Sättigungsmagnetisierung des Modelles bis $z=1$ wiederum steil an, entsprechend den ersten M-Anomalien. Die anschließende Abnahme der Amplituden der M-Anomalien und der zweiten, jurassischen magnetischen Quiet Zone, lassen sich durch Zersetzung der metastabilen Titanomagnhemite zu Hämatit bzw. Fe-Hydroxid und anderen stabilen unmagnetischen Fe-Ti-Oxiden erklären. Der Vorteil dieser Betrachtungsweise liegt darin, daß der Intensitätsverlauf über die gesamten Amplituden als ein kontinuierlicher Prozeß des Sea-Floor-Spreading betrachtet werden kann. Ein Problem freilich stellt die Korrelation dieses Modelles mit der geomagnetischen Zeitskala dar. Denn die Abnahme der Magnetisierung bis $z=0.6$ in der Abb. 51 ist mit einem Zeitraum von 0-85 Mio.a., das sich anschließende Minimum der Magnetisierung in der kretazischen magn. Quiet Zone mit dem Zeitintervall von 85-107 Mio.a. und die wiederum ansteigende Intensität in den M-Anomalien mit dem Intervall von 107-153 Mio.a. zu korrelieren. Vor allem die lange Zeitspanne von 22 Mio.a. für die kretazische magnetic quiet zone, entsprechend $z=0.6$, kann mit dem Oxidationsmodell vorläufig nicht befriedigend interpretiert werden.

8.3 LAGERSTÄTTENKUNDLICHE ASPEKTE DES Fe-EMIGRATIONSMODELLES

8.3.1 BETRAG UND MÖGLICHE MODELLE DER Fe-FREISETZUNG

Ausgehend von einem primären Titanomagnetit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{2.27}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_4$, der vollständig zu einem Titanomagnhemit $\text{Fe}_{1.77}\text{Al}_{0.50}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_4$ oxidiert wird, ergibt sich ein Fe-Verlust von 12.5Gew%. Der durchschnittliche Volumenanteil der Titanomagnetite am Gesamtgestein wird im folgenden mit 1% angenommen. Daraus resultiert für eine durchschnittliche Dichte eines Basalt von 3g/cm^3 und

eines Titanomagnetit von 5g/cm^3 eine Freisetzung von 0.21%Gew. pro 1cm^3 irischen Ozeanbasalt, oder eine Abnahme von 2083g pro Tonne irischen Ozeanbasalt. Wie sich leicht ausrechnen läßt, müßten demnach, da die Förderung von frischem Basalt durch das Sea-Floor-Spreading als konstanter Prozeß bereits über Jahrmillionen hinweg abläuft, ungeheuerere Mengen an Fe freigesetzt worden sein. Nimmt man eine durchschnittliche Bildungsrate der ozeanischen Kruste von $14,7 \times 10^9 \text{cm}^2/\text{Jahr}$ (Williams & von Herzen 1974) an, so errechnet sich für eine 100 Meter mächtige, neugebildete Kruste eine Fe-Freisetzung von $9,3 \times 10^{11} \text{g/Jahr}$ allein aus den Titanomagnetitkristallen. Für die Freisetzung des Fe aus dem Titanomagnetiten kommen prinzipiell 3 Möglichkeiten in Betracht:

a. Das emigrierte Fe bildet Hämatithäutchen um die Titanomagnetite. In diesem Falle bleibt die Gesamteisenbilanz konstant.

b. Das emigrierte Fe geht in Lösung und wird in die Sekundärminerale eingebaut, die die Hohlräume der Basalte erfüllen. Auch in diesem Falle bleibt die Gesamteisenbilanz unverändert. Diese Annahme deckt sich gut mit Beobachtungen von Honnorez et al. (1978), die eine Füllung der Hohlräume in stark alterierten Basalt mit Glaukonit feststellen. Ob der Fe-Gehalt der Tonminerale dabei aus einer Fe-Emigration aus den Titanomagnetiten resultiert, kann vorerst nicht belegt werden.

c. Das emigrierte Fe geht in Lösung und führt unter entsprechenden Bedingungen in den Sedimenten zu Metallericherungen. In diesem Falle ändert sich die Gesamteisenbilanz der Ozeanbasalte.

Nach Hydrothermalexperimenten von Seyfried und Bischoff (1977), durchgeführt an Basalten bei 260°C und 500Bar, erreicht Fe, gelöst im Meerwasser, eine Konzentration von 45ppm Fe. Weitere Experimente dieser Autoren zeigen, daß aus Mg-, SiO_2 -, Fe- und Mn-haltigen Meerwasser, nahezu unabhängig vom Mischungsverhältnis, durch Zumischen von frischem Meerwasser in jedem Falle Fe fast quantitativ ausgefällt wird. Mn bleibt in Lösung, dagegen hängt die Bildung von Präzipitaten, die Mg und

SiO_2 enthalten, stark vom Mischungsverhältnis alteriertes-/frisches Meerwasser ab. Aufgrund dieser Befunde werden die metallhaltigen Sedimente und Krusten entlang des Pazifischen Rückens (SiO_2 -frei) und die Fe-Mn-reichen Sedimente des Bauer-Tiefs (MgO- und SiO_2 -reich) durch entsprechende Mischung hydrothermalen Wässers mit frischem, kaltem, sauerstoffreichem Bodenwasser des Meeres interpretiert.

Wie vorher erwähnt, zeigt Fe keinen eindeutigen geochemischen Trend in den verwitterten Ozeanbasalten. Auch die Untersuchungen von Irving (1970) an einem 150 km langen Profil über den Mittelatlantischen Rücken ergeben Schwankungen des Gesamteisengehaltes zwischen 7-11Gew.%, ohne systematische Variation mit dem Abstand vom Rücken, wie es nach Vorstellung (c) zu erwarten wäre. Eine Überprüfung des Gesamteisengehaltes der Ozeanbasalte an verschiedenen Bohrungen (Famous, 332A, 332C, 333A, 334, 335, 395A, 373A, 396A/B, 114, 112, 384, 386, 387, 417D, 418A) zeigt ebenfalls keinen deutlich erkennbaren Trend für Gesamteisen (Abb. 55), wie er eigentlich nach dem Fe-Auswanderungsmodell zu erwarten wäre.

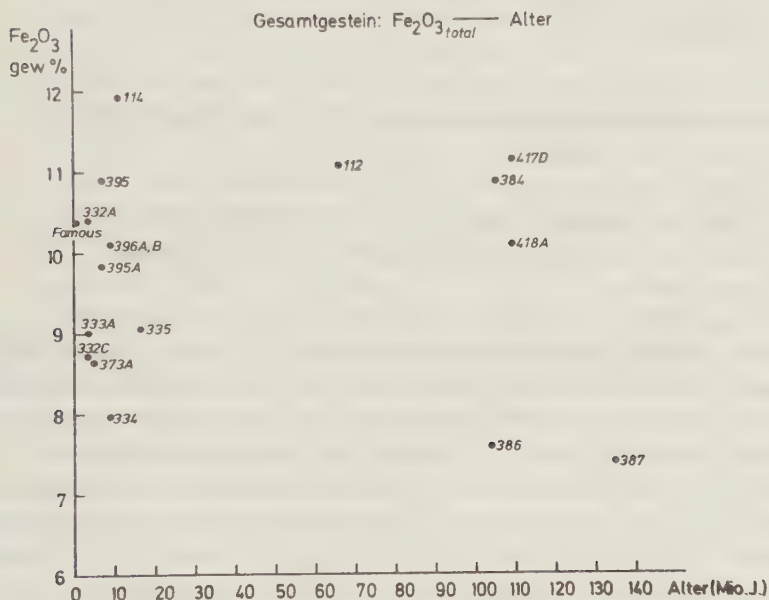


Abb. 55: Fe_2O_3 total des Gesamtgesteins von verschiedenen Bohrungen aufgetragen gegen das Alter der Gesteine. Es ergibt sich kein deutlich erkennbarer Trend für eine Fe-Abnahme mit zunehmendem Alter der Gesteine.

Es bleibt also die Frage, reichen die physikalischen Bedingungen aus, die Titanomagnetite mehr oder weniger vollständig zu oxidieren und das dabei auswandernde Fe in gelöstem Zustand im Meerwasser abzutransportieren? Wo sind die Bereiche, in denen nach dem Fe-Emigrationsmodell der größte Fe-Betrag auswandert? In welchem Bereich der Ozeanböden, d.h. in welcher Entfernung zum aktiven Rücken sollten Fe-Anreicherungen in Krusten oder Sedimenten zu erwarten sein?

8.3.2 WASSER/GESTEINSVERHÄLTNIS

8.3.2.1 WASSER/GESTEINSVERHÄLTNIS ZUR OXIDATION DES Fe DER TITANOMAGNETITE

Als erstes soll die Frage beantwortet werden, welche Wassermenge nötig ist, um genügend Sauerstoff zur vollständigen Oxidation der Titanomagnetite zu liefern.

Wie diese und viele andere Arbeiten zeigen, findet eine Oxidation der Titanomagnetite zu Titanomagnetit statt. Dies ist verständlich, da der p_{O_2} für Magnetit bzw. Ulvöspinell bei tiefen Temperaturen (25°C) $10^{-68.2}$ bzw. $10^{-80.3}$ atm (Verhoo-gen 1962) beträgt, im Gegensatz dazu aber, allein durch den im Meerwasser physikalisch gelösten Sauerstoff¹⁾, ein $p_{O_2}=0.95 \times 10^{-2}$ atm erzeugt wird. Aus dieser Differenz der Partialdrucke erklärt sich die außerordentliche Tendenz der Titanomagnetite zur Oxidation nicht nur an der Oberfläche, sondern auch am Meeresboden. Für die weitere Betrachtung sei ein Basaltvolumen von 1cm^3 mit 1Vol% Titanomagnetit zugrunde gelegt. Ferner gelte wiederum die schon früher benutzte Spinellformel für einen stöchiometrischen Titanomagnetit des Ozeanbodens. Nimmt man nun an, daß sämtliches im Meerwasser gelöste O_2 und NO_3^- zur Oxidation des Fe^{2+} der Titanomagnetite verbraucht wird, so läßt sich damit eine grobe untere Grenze für das Wasser/Gesteinsverhältnis angeben. Es errechnet sich ein Wert von 879cm^3 Meerwasser, d.h. es werden 879cm^3 Meerwasser benötigt, um das gesamte Fe^{2+} in den Titanomagnetitkristallen aus 1cm^3 Basalt zu oxidieren, grob gesprochen also ein Wasser/Gesteinsverhältnis von $10^3 : 1$. Vergleichsweise seien hier Werte des Wasser/Gesteinsverhältnisses aus der Literatur für die Oxidation von Fe im Gesamtgestein angeführt. Böhlke (1978) gibt in

1) Der physikalisch gelöste Sauerstoff beträgt für sauerstoffgesättigtes Meerwasser (Oberflächenwasser) $5\text{cm}^3/\text{Liter}$ Meerw. und für tiefes Wasser aus dem Pazifik $2\text{cm}^3/\text{Liter}$ Meerwasser (Kalle 1943).

seiner Arbeit einen Wert von $1650 \text{ cm}^3 \text{ Meerwasser} / 1 \text{ cm}^3 \text{ Basalt}$ für einen stark verwitterten Basalt von Leg 46 an, wobei er voraussetzt, daß die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Fe = 7.2 gew% oxidiert wird. Nach ähnlichen Überlegungen werden für die Ophiolite von Troodos und Ost-Ligurien Werte von 2000 bzw. $3000 \text{ cm}^3 \text{ Meerwasser} / \text{cm}^3 \text{ Basalt}$ (Spooner 1971a,b) und für das Wairakei-Geothermalsystem (Neuseeland) $5000 \text{ cm}^3 \text{ Meerwasser} / \text{cm}^3 \text{ Basalt}$ angegeben.

8.3.2.2 WASSER/GESTEINSVERHALTNIS ZUR LÖSUNG DES AUSWANDERUNGSAHIGEN Fe DER TITANOMAGNETITE

Als nächstes soll die Frage beantwortet werden, wieviel Meerwasser nötig ist, um das aus den Titanomagnetiten ausgewanderte Fe in Lösung zu bringen. Wie schon erwähnt, beträgt nach Seyfried & Bischoff (1977) die maximale Konzentration von im Meerwasser gelösten Fe bei 260°C und 500bar 45ppm. Da nach der zugrunde gelegten Spinelformel bei vollständiger Oxidation der Titanomagnetite $62.5 \times 10^{-4} \text{ grFe}$ (bezogen auf $1 \text{ cm}^3 \text{ Basalt}$) auswandern können, sind dementsprechend $1.389 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ Meerwasser}$ nötig, um dieses freiwerdende Fe, gelöst im Meerwasser, abzutransportieren. Eine wichtige Frage ist hierbei bislang noch ungeklärt geblieben, nämlich in welcher Form das Fe, gelöst im Meerwasser, transportiert wird, ob als Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^+$ oder als $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Es zeigt sich aber, daß die Aktivitäten bei den hier herrschenden pH-Werten für Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^+$ und $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \ll 10^{-10}$ (d.h. 1Teil Fe^{3+} auf 10^{10} Teile) sind und daher für diesen Prozeß keine Rolle spielen. Vielmehr ist das System, Fe-Oxide und Wasser, gekennzeichnet durch das dominierende Stabilitätsfeld des $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ (siehe Abb. 56), neben Hämatit und Wasser, das aber für diese Betrachtung hier außer Acht gelassen werden kann.

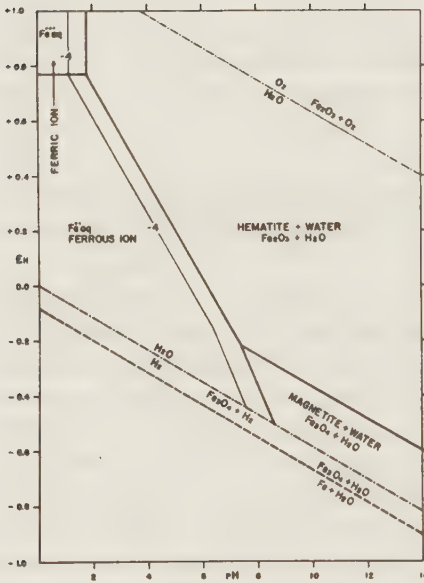


Abb. 56: Stabilitätsfelder von Hämatit, Magnetit, $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$, $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ und Wasser für 25°C und 1atm Gesamtdruck (nach Garrels & Christ 1960).

Im Gegensatz zum Stabilitätsfeld des $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$, das nur vom pH-Wert abhängt, ist das Stabilitätsfeld von $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ vom Eh- und pH-Wert abhängig. Man kann aber sehen, daß sich nur das Stabilitätsfeld des $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ in den pH-Bereich 8 erstreckt, der für die Bedingungen im Meerwasser zutreffen dürfte. Nimmt man in den im Meeresboden zirkulierenden, hydrothermalen Wässern einen pH-Wert von etwa 4.7 an, wie er z.B. auch in den Hydrothermalexperimenten von Seyfried & Bischoff (1977) beobachtet wurde, so ist aus dem Diagramm von Garrels & Christ zu ent-

nehmen, daß Fe nur als $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ transportiert werden kann. Dies steht in einem gewissen Widerspruch zu der Annahme, daß nur Fe^{3+} -Ionen aus dem Titanomagnetit auswandern können, wie sie in dem vorher diskutierten Fe-Emigrationsmodell zugrunde gelegt wurde. Die Ionenradien, die für die Diffusion im Festkörper die entscheidende Größe darstellen, sprechen aber eindeutig für eine Auswanderung der Fe^{3+} -Ionen. Man muß also davon ausgehen, daß doch Fe^{3+} -Ionen aus dem Titanomagnetit auswandern, die dann aber, wie das kleine Stabilitätsfeld für $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ (siehe Abb. 56) zeigt, nicht mehr stabil sind und möglicherweise sofort in andere Minerale eingebaut werden, wie z.B. in den von Honnorez et al. (1978) beobachteten Glaukonit. Dieser Prozeß würde also nicht nur die beobachtete Fe-Anreicherung in den Oxidationsfronten der Basaltzonen erklären, die Fe-reiche Tonminerale enthalten, sondern auch, warum es zu keinen Transporten über größere Wegstrecken kommt.

Nach einer Berechnung von Boström (1973) genügt eine Fe-Löslichkeit im Meerwasser von nur 10ppm und eine allgemeine Ausflußgeschwindigkeit aus dem Gestein von 0.01 Liter/Jahr, um im Gebiet des ostpazifischen Rückens die dort beobachtete Erz-anreicherung zu erklären. Entsprechend diesem gelösten Fe von 10ppm, errechnen sich dann $6.25 \times 10^5 \text{ cm}^3$ Meerwasser, die benötigt werden, um sämtliches auswanderungsfähiges Fe der Titanomagnetite aus 1 cm^3 Basalt abzutransportieren. Unabhängig vom genauen Zahlenwert des gelösten Fe im Meerwasser - solange nur die Größenordnung stimmt - ist in jedem Falle ein Wasser/Gesteinsverhältnis von $10^5 : 1$ nötig, um das gesamte auswanderungsfähige Fe der Titanomagnetite aus 1 cm^3 Basalt im Meerwasser abzutransportieren. Problematisch ist eine Abschätzung des Zeitraumes, der benötigt wird, um die oben berechneten Wasservolumina durch 1 cm^3 Basalt zu schicken, da einmal die Permeabilität (im Mittel 10^{-12} cm^2) starken Schwankungen unterliegt (siehe z.B. Anderson et al. 1977) und die Fließgeschwindigkeit stark von den verwendeten Rechenmodellen abhängt, ob man mehr eine Diffusion über die Porenräume betrachtet oder ob der Fließvorgang z.B. nur auf vertikalen Spalten stattfinden soll

(siehe z.B. Bear 1972, Ribando et al. 1976). Je nach dem verwendeten Modell erhält man Zeiträume von $t=10-10^5$ Jahre, d.h. aber, ohne genaue Kenntnis der hydraulischen Verhältnisse ist eine Abschätzung nicht sinnvoll.

8.3.3 BEREICHE MAXIMALER FE-FREISETZUNG

In welchem Bereich der ozeanischen Kruste wäre nun mit einer maximalen Fe-Freisetzung aus den Titanomagnetiten entsprechend dem Fe-Emigrationsmodell zu rechnen? Aus der vorliegenden Arbeit ist ersichtlich, daß der Oxidationsprozeß der Titanomagnetite einen Prozeß darstellt, der näherungsweise mit dem log der Zeit korreliert ist (Abb. 41). Will man abschätzen, wann ein ursprünglich stöchiometrischer Titanomagnetit die Hälfte seines emigrationsfähigen Fe im Verlauf der Oxidation verloren hat, so ist es nötig, mit dem entsprechenden Z-Wert ($z=0.5$) in die Abb. 47 einzugehen. In dieser Abb. 47 kann für $z=0.5$ eine Curie-Temp. = 220°C abgelesen werden. Aus der Abb. 41 kann dann für diese Curie-Temp. von 220°C ein Alter von etwa 1 Mio. Jahren entnommen werden. Die erste Hälfte der Oxidation der Titanomagnetite verläuft also außerordentlich rasch, denn bereits nach 1 Mio. Jahren haben demnach die Titanomagnetite die Hälfte ihres auswanderungsfähigen Fe verloren. Legt man eine mittlere Driftrate von 1cm/Jahr für den Atlantik und 5cm/Jahr für den östlichen Pazifik zugrunde, so sollten, entsprechend dem Alter von 1 Mio. Jahren, im Abstand von 10 km (Atlantik) bzw. 50 km (Pazifik) vom aktiven Rücken die größten Fe-Auswanderungsbeträge und damit verbunden Fe-Anreicherungen zu finden sein. Rein schematisch kann die Fe-Auswanderung in einem Profil über einen aktiven Rücken folgendermaßen dargestellt werden:

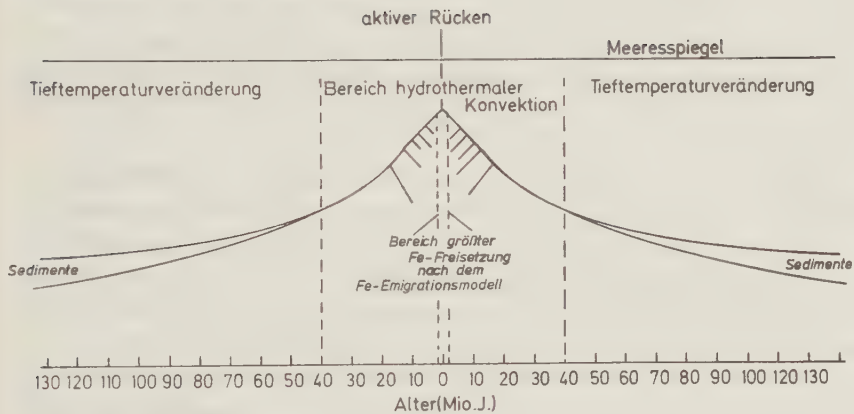


Abb. 57: Schemazeichnung der Bereiche größter Fe-Freisetzung nach dem Fe-Emigrationsmodell im Bereich eines aktiven Rückens.

Die Fe-Anreicherung aufgrund des Fe-Auswanderungsmodells in Krusten und Sedimenten sollte folglich in unmittelbarer Nähe der aktiven Rücken erfolgen. Prinzipiell wäre natürlich ein Transport des in Meerwasser gelösten Fe unter entsprechenden Bedingungen (leicht sauer) über größere Entfernungen denkbar, nur ist das bis jetzt vorliegende Datenmaterial zu lückenhaft, um hier Aussagen über die Transportwege machen zu können. Durch die bisherigen Untersuchungen, vor allem durch Bohrungen der Glomar Challenger, hat sich bestätigt, daß Metallanreicherungen in Krusten und Sedimenten (sog. Hydrothermale-

dimente) vor allem entlang des Ostpazifischen Rückens (Boström & Peterson 1969, Horowitz 1970) und des Galápagos Rückens (Hekinian et al. 1978), ferner im Bauer-Tief (Bischoff & Rosenbauer, 1977) vorkommen. Dagegen ist nur ein Vorkommen im Atlantik aus der Transform Fault A des Famous-Gebietes (Hofert et al. 1978) bekannt. Die Vorkommen hydrothermaler Sedimente entlang der aktiven Rücken scheinen das oben entworfene Bild zu bestätigen, wie z. B. die Hydrothermalsedimente des Galapagos-Rückens (Hekinian 1978), die ein magnetisches Alter von nur 0.62 Mio. Jahren besitzen und entsprechend einer Drift-rate von 3.25cm/Jahr, in einer Entfernung von etwa 20 km von der Rückenachse liegen.

Generell aber lassen die relativ häufigen hydrothermalen Metallanreicherungen in Sedimenten des Pazifik, im Gegensatz zum Atlantik, etwas unterschiedliche Entstehungsbedingungen für die beiden Ozeane vermuten. Abgesehen von der unterschiedlichen Driftrate besteht auch noch ein Unterschied im Sauerstoffgehalt des Tiefenwassers der beiden Ozeane. Damit gekoppelt ist eine etwa 2.4 mal so hohe H^+ -Konzentration des Bodenwassers des Pazifik. Was nun wirklich die Ursache für die unterschiedliche Häufigkeit von Metallanreicherungen in den Sedimenten der beiden Ozeane ist, läßt sich vorerst wohl nicht mit Sicherheit beantworten. Plausibel erscheint allerdings, daß durch den leicht sauren pH-Wert des tiefen Pazifikwassers das Fe länger in Lösung verbleibt und daher über weitere Strecken, bzw. überhaupt erst aus dem Basalt in die Sedimente transportiert werden kann. Dagegen könnte es ein Effekt des leicht alkalischen Meerwassers des tieferen Atlantik sein, daß die gelösten Fe-Ionen bereits im Gestein in den Fe-haltigen Tonmineralen in den Porenräumen aufgrund des leicht alkalischen pH-Wertes abgesetzt werden.

Wie schwierig es ist, die Quellen für die Anreicherungen in den hydrothermalen Sedimenten anzugeben, zeigt auch die neuere Arbeit von Hekinian et al. (1978) über die Hydrothermalsedimente des Galapagos Spreading Centers. Die unveränderten, frischen Basalte direkt unter den Hydrothermalsedimenten

schließen aus, daß die Elementaranreicherungen aus diesem Teil der Kruste stammen. Mögliche Quellen müssen daher entweder im tieferen Untergrund, wobei der Lösungs-transport nur durch Spalten und Brüche von statten geht, oder in größerer Entfernung vermutet werden. Nach den dargestellten Untersuchungen und Überlegungen für das aus den Titanomagnetiten emigrierte Fe, scheinen nur die Fälle (b) und (c) wahrscheinlich, wobei sich eine Fe-Anreicherung in den porenfüllenden Tonmineralen, wie sie von Honnorez et al. (1978) beschrieben wurden, gut mit der Vorstellung einer konstanten Gesamteisenbilanz decken würde.

Es muß aber angezweifelt werden, ob ein Fe-Verlust nach dem Fe-Emigrationsmodell, der vom frischen- bis zum stark oxidierten Ozeanbasalt nur 0.21 % Gew beträgt, überhaupt als systematischer Trend feststellbar ist, da hiermit nur eine außerordentlich geringe Variation des Gesamteisengehaltes in der Ausgangszusammensetzung der Ozeanbasalte verbunden ist. Grundsätzlich aber ist das Vorkommen bzw. das Fehlen von Fe-reichen Krusten und/oder Sedimenten weder ein Argument für bzw. gegen das Fe-Emigrationsmodell noch können diese Anreicherungen dem Fe-Emigrationsmodell zugeschrieben werden, da hierbei immer ungeklärt ist, ob diese Fe von einem Fe-Verlust der Titanomagnetite oder der Silikate herrührt. Es darf ja nicht übersehen werden, daß der überwiegende Anteil des Gesamteisens der Ozeanbasalte nicht in den Fe-Ti-Oxide, sondern in den Silikaten steckt.

9. Z U S A M M E N F A S S U N G

=====

1) Die Träger der remanenten Magnetisierung in den Ozeanbasalten sind Titanomagnetite mit Kationendefektstruktur, sog. Titanomaghemite.

2) Die erzmikroskopische Beobachtung zeigt eine rasche Abkühlung der Ozeanbasalte, die es erlaubte, die ursprüngli-

che Zusammensetzung der Fe-Ti-Oxide einzufrieren. Diese wurden nachträglich durch die Tieftemperaturoxidation nachhaltig verändert. Die p_{O_2} - T Bedingungen für Titanomagnetit-Ilmenit-Gleichgewicht können mit einem Temperaturintervall von etwa 800-1100°C und einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-9} - 10^{-16} atm. angegeben werden. Unterhalb dieses Temperaturintervalles, das den Bereich der Kristallisation umfassen dürfte, geht die Abkühlung der Basalte so rasch von statten, daß keine Titanomagnetit-Ilmenit-Gleichgewichte mehr erreicht werden.

3) Die Fe-Ti-Oxide zeigen eindeutig Oxidationsspuren, sowohl der Hoch- als auch der Tieftemperaturoxidation. Gerade die Tieftemperaturoxidation, die zwar an Landbasalten ebenfalls in geringem Ausmaß beobachtet wird (z. B. Vogelsberg, Petersen 1965; Island, Becker 1978), stellt in ihrer Häufigkeit und Intensität ein Charakteristikum der Ozeanbasalte dar. Anhand der Verfärbung und der sog. Schrumpfungsrisse der Titanomagnetite lassen sich verschiedene Stadien der Tieftemperaturoxidation verfolgen. Die volumenmäßig starke Zunahme der Schrumpfungsrisse als auch rötliche Halos um die Titanomagnetite deuten auf eine Fe-Emigration aus dem Titanomagnetitgitter als Folge der Oxidation hin.

4) Bestätigt wird die Fe-Auswanderung durch Mikrosondenuntersuchungen an Titanomagnetiten. Besonders eindrucksvoll läßt sich der Trend der Fe-Auswanderung an nur teilweise oxidierten Titanomagnetitkörnern demonstrieren: Nicht oder nur teilweise oxidierte Bereiche innerhalb eines Titanomagnetitkornes zeigen nahezu stöchiometrische Zusammensetzung und eine relativ starke Magnetisierung, die hier durch Bedeckung mit kolloidalem Magnetit sichtbar gemacht wurde. Die oxidierten Bereiche der Titanomagnetite lassen dagegen einen deutlichen Fe-Verlust und eine deutlich geringere Magnetisierung erkennen. Dieser Fe-Verlust der Titanomagnetite während der Tieftemperaturoxidation ist nicht mehr mit dem herkömmlichen Oxidationsmodell vereinbar, das auf einem konstanten Fe/Ti-Verhältnis basiert (Verhoogen 1962, O'Reilly & Bannerjee 1966,

Readman & O'Reilly 1971).

5) Aus den Untersuchungen der Titanomagnetite geht eine eindeutige Zunahme der Tieftemperaturoxidation dieser Fe-Ti-Oxide mit zunehmenden Alter der Ozeanbasalte hervor. Geochemische Untersuchungen, Messungen der Curie-Temp. und Bestimmungen der Gitterkonstanten an separierten Titanomagnetiten, d.h. Untersuchungen, die völlig unabhängig voneinander durchgeführt wurden, bestätigen diesen Trend. Für die Curie-Temp. ergibt sich eine Zunahme proportional dem log des Gesteinsalters. Das $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, das am Gesamtgestein und an separierten Titanomagnetiten direkt gemessen wurde, zeigt einen etwas rascheren Oxidationsverlauf für das Gesamtgestein.

6) Die Intensität der Magnetisierung der Ozeanbasalte nimmt zuerst während der Tieftemperaturoxidation ab, bis der Oxidationsparameter $z=0.6$ erreicht ist. Für höhere z -Werte als 0.6 steigt die Intensität der Magnetisierung wiederum an. Die Variation der Sättigungsmagnetisierung kann durch ein einfaches Modell erklärt werden, in dem zuerst Fe-Ionen von den Oktaeder- und dann von den Tetraederplätzen der Titanomagnetite auswandern.

7) Das Fe-Emigrationsmodell eröffnet eine neue Möglichkeit, um die Entstehung der magnetischen Quiet Zones zu erklären. Die Abnahme der Amplituden der magnetischen Anomalien von den Heirtzler-Anomalien über die kretazische, magnetische Quiet Zone und der deutliche Einsatz der mesozoischen M-Anomalien können mit diesem Modell, zumindest qualitativ, erklärt werden. Die jurassische, magnetische Quiet Zone dürfte dann auf einer Inversion der vollständig oxidierten Titanomagnetite zu stabilen, nicht magnetischen Fe-Ti Minerale zurückzuführen sein.

8) Ob die Fe-Emigration aus den Titanomagnetiten der Ozeanbasalte zur Lagerstättenbildung führt, kann vorerst nicht mit Sicherheit beantwortet werden. Die Lage der bisher bekannten Sedimente mit Metallanreicherungen in den Ozeanen in Bezug auf die aktiven Rücken ist zwar in Übereinstimmung

mit dem Modell der Fe-Emigration, jedoch birgt die unterschiedliche Häufigkeit dieser Vorkommen im Atlantik und Pazifik noch grundlegende Probleme. Unklar ist auch, ob das Fe in den metallhaltigen Sedimenten aus den Silikaten stammt, oder aus einem Fe-Verlust der Titanomagnetite während der Tieftemperaturoxidation, wie er mit dem Fe-Emigrationsmodell beschrieben wird.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- =====
- Ade-Hall, J.M.: Electron probe microanalyser analyses of basaltic titanomagnetites and their significance to rock magnetism, *Geophys. J. Roy. astr. Soc.*, 8, 403, 1964.
- _____, Wilson, R.L. und Smith, P.J.: The petrology, Curie points and natural magnetizations of basic lavas, *Geophys. J. Roy. astr. Soc.*, 9, 323, 1965.
- _____, Khan, M.A. und Wilson, R.L.: A detailed opaque petrological and magnetic investigation of a single tertiary lava from Skye, Scotland: Part 1. iron-titanium oxide petrology, *Geophys. J.*, 16, 374, 1968.
- _____, Palmer, H.C. und Hubbard T.P.: The magnetic and opaque petrological response of basalts to regional hydrothermal alteration, *Geophys. J.*, 24, 137, 1971.
- _____, Johnson, H.P. und Ryall, J.L.: Rockmagnetism of basalts, Leg 34, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 34, Washington, 459, 1976.
- _____, Fink, K.L. und Johnson, H.P.: Petrography of opaque minerals, Leg 34, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 34, Washington, 349, 1976.
- Akimoto, S.: Thermo-magnetic study of ferromagnetic minerals contained in igneous rocks, *J. Geomag. Geoelectr.*, 6, 1, 1954.

- Akimoto, S., Katsura, R. und Yoshida, M.: Magnetic properties of TiFe_2O_4 - Fe_3O_4 system and their change with oxidation, J. Geomag. Geoelectr., 9, 165, 1957a.
- Anderson, R.N.: Petrological significance of low heat flow on the flanks of slow-spreading midocean ridges, J. Geol. Soc. Amer. Bull., 83, 2947, 1972.
- _____, Langseth, M.G. und Sclater, J.G.: The mechanism of heat transfer through the floor of the Indian Ocean, J. Geophys. Res., 82, 3391, 1977.
- Angenheister, G., Petersen, N. und Schönharting, G.: Zur Interpretation der Anomalien des Erdmagnetfeldes in Island (Ein Beitrag zur Interpretation der Streifenmuster der Magnetfeld-Anomalien in den Ozeanen), Fortschr. Miner., 54, 54, 1977.
- Aumento, F.: Diorites from the Mid- Atlantic Ridge at 45°N , Science, 165, 1112, 1969.
- Bannerjee, S.K. und D'Reilly, W.: Coercivity of Fe^{++} in octahedral sites of the Fe-Ti spinels, IEEE, Trans. Magnetism Mag-2, 463, 1966.
- Barth, T.F.W. und Posnjak, E: The crystal structure of ilmenite, Z. Kristallographie, 188, 265, 1934
- Basta, E.Z.: Mineralogical aspects of the system FeO - Fe_2O_3 - TiO_2 , Ph. D. Thesis, Univ. Bristol, 1953.
- Bear, J.: Dynamics of fluids in porous media, Elsevier, New York, 1972.

- Becker, H.: Vermessung des erdmagnetischen Feldes (Δz) längs Profilen in Nordost- und Ost-Island und der Versuch der Interpretation unter Berücksichtigung gesteinsmagnetischer Untersuchungen, Dissertation Univ. München, 1978.
- Bence, A.E. und Albee, A.L.: Experimental correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides, Jour. Geol., 76, 382, 1968.
- Birks, L.S.: Electron probe microanalysis, John Wiley & Sons, New York, 1963.
- Bischoff, J.L. und Dickson, F.W.: Seawater basalt interaction at 200°C and 500bars: implications for origin of seafloor heavy metal deposits and regulation of seawater chemistry, Earth Planet. Sci. Lett., 35, 385, 1975.
- _____ und Rosenbauer, B.: Recent metalliferous sediment in the North Pacific manganese nodule area, Earth Planet. Sci. Lett., 33, 379, 1977.
- _____ und Seyfried, W.E.: Seawater as a geothermal fluid: chemical behaviour from 25 to 350°C, Proc. of the Second Int. Symp. in Water-Rock Interaction, I.A.G.C., Strasbourg, 165-IV, 1977.
- Bjornsson, S., Arnósson, S. und Thomasson, J.: Economic evaluation of Reykjanes thermal brine area, Iceland, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 56, 2380, 1972.
- Blasse, G.: Crystal chemistry and some magnetic properties of mixed metal oxides with spinel structure, Philips Res. Repts. Suppl., 3, 1, 1964.

- Bleil, U.: Synthese von Mischkristallen der Titanomagnetit-Reihe und Untersuchungen ihrer für Probleme des Gesteins- und Paläomagnetismus wichtigen Kerngrößen, Dissertation Univ. München, 1973.
- _____ : Notes on the magnetic structure of the oceanic crust, Bull. Soc. géol. France, 4, 913, 1976.
- _____ und Petersen, N.: Magnetic properties of basement rocks, Leg 37, Site 332, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 37, Washington, 1977.
- Bodvarsson, G. und Lowell, R.P.: Ocean floor heat flow and the circulation of the interstitial waters, J. Geophys. Res., 77, 4472, 1972.
- Böhlke, J.F.P.: Alteration of deep-sea basalts from site 396B, DSDP, Ph.D.Thesis, Univ. Miami, 1978.
- Bonatti, E.: Palagonite, hyaloclastites, and alteration of volcanic glass in the ocean, Bull. Volc., 28.3. 1965.
- _____, Honnorez, J. und Gartner, S.: Sedimentary serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge, J. Sed. Petrol., 43, 726, 1973a.
- _____ : Ultramafic-carbonate breccias from the equatorial Mid-Atlantic Ocean, Marine Geol., 16, 83, 1974.
- _____ : Metallogenesis of oceanic spreading centers, in Annual Review of the Earth Planet. Sciences (editor F.A. Donath) Vol. 3, 401, 1975.

- Bonatti, E., Honnorez, J., Kirst, P. und Radicati, F.: Metagabbros from the Mid-Atlantic Ridge at 06°N: contact-hydrothermal-dynamic metamorphism beneath the axial valley, J. Geol., 83, 61, 1975.
- Boström, K.: The origin and fate of ferromanganoan active ridge sediments, Acta Univ. Stockholm, 27, 149, 1973.
- _____, Peterson, M.N.A., Joensuu, O. und Fischer, D.E.: Aluminiumpoor ferromanganoan sediments on active ocean ridges, J. Geophys. Res., 74, 3261, 1969.
- Bragg, W.H.: The structure of spinel group of minerals, Phil. Mag., 30.305, 1915.
- Broecker, W.S.: Chemical oceanography, Harcourt Brace Jovanovich, Inc., 1974.
- Buddington, A.F. und Lindsley, D.H.: Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents, J. Petrol., 54, 510, 1964.
- Bunch, T.E. und LaBorde, R.: Mineralogy and compositions of selected basalts from DSDP Leg 34, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 34, Washington, 1976.
- Butler, R.F.: Stable single domain to superparamagnetic transition during low-temperature oxidation of oceanic basalts, J. Geophys. Res., 78, 6868, 1973.
- Cann, J.R.: Major element variations in ocean-floor basalts, Phil. Trans. Roy. Soc. Cand. Ser. A26_, 495, 1971a.

- Carmichael, I.S.E. und Nicholls, J.: Iron-titanium and oxygen fugacities in volcanic rocks, *J. Geophys. Res.* 72, 4665, 1967.
- Carmichael, C.M.: The Mid-Atlantic Ridge near 45°N. VII magnetic properties and opaque mineralogy of dredged samples, *Can. Jour. Earth Sci.*, 7, 239, 1970.
- Chevallier, R. und Pierre, J.: Propriétés thermomagnétiques des roches volcaniques, *Ann. de Phys., série* 10, 17, 390, 1932.
- _____ und Girard, J.: Mémoires Présentés à l'Académie des Sciences et belles-lettres, *Chimie* 5 série, 17, 576, 1950.
- _____, Mathieu, S. und Vincent, E.A.: Iron-titanium oxide minerals in layered gabbros of the Skaergaard intrusion, East Greenland, Part II. Magnetic Properties, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 6, 27, 1954.
- _____, Boldf, J. und Mathieu, S.: Titanomagnétites et ilménites ferromagnétiques. (1) Etude optique, radiocristallographique, chimique, *Bull. Soc. Franc. Min. Crist.*, 78, 307, 1955.
- Clayton, R. N. und Steiner, A.: Oxygen isotope studies of the geothermal system at Wairakei, New-Zealand, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 39, 1179, 1975.
- Cockerham, R.S. und Hall, J.M.: Magnetic properties and paleomagnetism of some DSDP, Leg 33, basalts and sediments and their tectonic implications, *J. Geophys. Res.*, 81, 4207, 1976.
- Corliss, J.B.: The origin of metal-bearing submarine hydrothermal solutions, *J. Geophys. Res.*, 76, 8128, 1971.

- Corliss, J.B., Edmond, J.M., Stakes, D. und Gordon, L.: Models of seawater hydrothermal systems based on Alvin Galapagos Rift data, Paper presented at the Second Maurice Ewing Memorial Symposium, Arden House, Harimun, New York, 1978.
- Cox, A., Doell, R.R. und Dalrymple, G.B.: Radiometric dating of geomagnetic field reversals, Science, 140, 1021, 1963.
- Creer, K.M. und Petersen, N.: Thermochemical magnetization in basalts, Z. Geophys., 35, 501, 1969.
- _____ und Ibbetson, J.: Electron micorprobe analyses and magnetic properties of non-stoichiometric titanomagnetites in basaltic rocks, Geophys. J. Roy. astr. Soc., 21, 485, 1970.
- _____, Ibbetson, J. und Drew, W.: Activation of cation migration in titanomagnetite, Geophys. Jour., 19, 93, 1970.
- _____, Hedley, J.G. und O'Reilly, W.: Magnetic oxides in geomagnetism, in D.J. Craik: Magnetic oxides, John Wiley & Sons, 649, 1975.
- Dalrymple, G.B., Cox, A., Doell, R.R. und Grommé C.S.: Pliocene geomagnetic polarity epochs, Earth Planet. Sci. Lett., 2, 163, 1967.
- Davis. E.E. und Lister, C.R.B.: Fundamentals of ridge crest topography, Earth Planet. Sci. Lett., 21, 405, 1974.
- Deffeyes, K.S.: The axial valley: a steady-state feature of the terrain, in: The Megatectonics of Continents and Oceans, H. Johnson and B. Smith, eds., New Brunswick, 1970.

- Desborough, G.A.: Mobilization of iron by alteration of magnetiteulvöspinel in basic rocks in Missouri, Econ. Geol., 58, 332, 1963.
- Dickson, G.O., Pitman, W.C. und Sclater, J.R.: Magnetic anomalies in the South Atlantic and ocean-floor spreading, J. Geophys. Res., 73, 2087, 1968.
- Dietz, R.S.: Continent und Ocean basin evolution by spreading of the sea floor, Nature, 190, 854, 1961.
- Donelly, T.W.: Low temperature alteration of the oceanic crust: an experimentally well development case from the DSDP megaleg, Paper presented at the Second Maurice Ewing Memorial Symposium, Arden House, Hurriman, New York, 1978.
- Drake, C.L., Ewing, J.I. und Stockard, H.P.: The continental margin of the eastern United States, Can. J. Earth Sci., 5, 993, 1968.
- Dymond, J., Corliss, J.B., Heath, G.R., Field, C.W., Dasch, E.J. und Veeh, H.H.: Origin of metalliferous sediments from the Pacific Ocean, Bull. Geol. Soc. Am., 84, 3355, 1973.
- Dzyaloshinsky, I.E.: A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics, J. Phys. Chem. Solids, 4, 241, 1958.
- Einwich, A., Higgs, R.H. und Lowry, H.M.: Magnetic anomalies in the "smooth zone" western North Atlantic, Abs. Trans. Amer. Geophys. Union, 51, 274, 1970.

- Eisenach, P.: Petrography of opaque minerals, Leg 45, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 45, Washington, 1978 im Druck.
- Elder, J.W.: Physical process in geothermal areas, in Terrestrial Heat Flow (editor W.H.K.Lee), Am. Geophys. Union Monograph, 8, 211, 1965.
- Emery, K.O., Uchupi, E., Philips, J.D., Bowin, C.O., Bunce, E.T. und Knott, S.T.: Continental rise off eastern North America, Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull., 54, 44, 1970.
- Engel, A.E.J., Engel, C.G. und Havens, R.G.: Chemical characteristics of oceanic basalt and the upper mantle, Bull. Geol. Soc. Am., 76, 719, 1965.
- Engel, C.G. und Chase, T.E.: Composition of basalts from seamounts off the west coast of central America, U.S.Geol. Surv. Profess. Papers. 525-C, C161, 1965.
- _____ und Fischer, R.L.: Granitic to ultramafic rock complex of the Indian Ocean Ridge system, Western Indian Ocean, Geol. Soc. Am. Bull., 86, 1553, 1975.
- Eugster, H.P. und Wones, D.R.: Stability relations of the ferrous biotite, annite, J. Petrol., 3, 82, 1962.
- Evans, M.E., McElhinney, M.W. und Gifford, A.C.: Single domain magnetite and high coercivities in a gabbroic intrusion, Earth Planet. Sci. Lett., 4, 142, 1968.

- Feitknecht, W. und Gallagher, K.J.: Mechanismus for the oxidation of Fe_3O_4 , Nature, 228, 548, 1970.
- Foslie, S.: Gleichgewichtsverhältnis bei einigen Titan-eisenerzen, Fennia, 50, 26, 1, 1928.
- Frey, F.A., Bryan, W.B. und Tompson, G.: Atlantic ocean floor: chemistry and petrology of basalts from Leg 2 and 3 of the Deep Sea Drilling Project, J. Geophys. Res., 79, 5507, 1974.
- Gallagher, K.J., Feitknecht, W. und Mannweiler, U.: Mechanism of oxidation of magnetite to $\mu\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Nature, 217, 1118, 1968.
- Goldschmidt, V.M., Barth, T. und Lunde, G.: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII, Norske vidensk. Adad. Skr., Math.-Naturv.Kl., 82, 1926.
- Graham, A.L., Symes, R.F., Bewan, I.C. und Din, V.K.: Chromium bearing spinels in some rocks of Leg 45: phase chemistry, zoning and relation to host basalt chemistry, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 45, Washington, (in press) 1978.
- Grommé, C.S., Wright, T.L. und Peck, D.L.: Magnetic properties and oxidation of iron-titanium oxides in Alae and Makaopuhi lava lakes, Hawaii, J. Geophys. Res., 74, 5277, 1969.
-
- und Mankinen, E.: Natural remanent magnetization, magnetic properties and oxidation of titanomagnetite in basaltic rocks from DSDP, Leg 34, Initial Reports of Deep Sea Drilling Project, Volume 34, Washington, 485, 1976.

- Gross, M.G.: Oceanography, Merrill Physical Science Series, Columbus Ohio, 1977.
- Haggerty, S.E.: Oxidation of opaque mineral oxides in basalts, in Oxide Minerals, Short Course Notes, Min. Soc. Am., 1976.
- Hajash, A.: Hydrothermal processes along mid-ocean ridges: an experimental investigation, Contrib. Mineral. Petrol., 53, 205, 1975.
- Hall, J.M. und Fischer, J.F.: Opaque mineralogy of basement rocks, Leg 37, Washington, 1977.
- _____ : Does TRM occur in oceanic Layer 2 basalts? J. Geomagn. Geoelectr., 29, 411, 1977.
- Hargraves, R.B. und Young, W.M.: Source of stable remanent magnetism in Labertville diabase, Am. J. Sci. 267, 1161, 1969.
- _____ und Petersen, N.: Notes on the correlation between petrology and magnetic properties of basaltic rocks, Z. Geophys., 37, 367, 1971.
- _____ und Ade-Hall, J.M., Magnetic properties of separated mineral phases in unoxidized and oxidized Icelandic basalts, Am. Mineralogist, 60, 29, 1975.
- Hart, R.: Chemical exchange between seawater and deep ocean basalts, Earth Planet. Sci. Lett., 9, 269, 1970.
- _____ : Geochemical and geophysical implications of the reaction between seawater and the oceanic crust, Nature, 243, 76, 1973a.

- Hart, R.: A modell for chemical exchange in the basalt-seawater system of oceanic - Layer II, Canadian. J. Earth Sci., 10, 799, 1973b.
- Hart, S.R.: K/Rb, Cs contents and K/Rb, K/Cs ratios of fresh and altered submarine basalts, Earth Planet. Sci. Lett., 6, 295, 1969.
- _____ : K, Rb, Cs, Sr and Ba contents and Sr isotope ratios of ocean floor basalts, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A268, 473, 1971.
- _____ und Schilling, J.G.: The geochemistry of basalts from Iceland and the Reykjanes Ridge, Carnegie Inst. Wash. Year Book, 72, 259, 1973.
- _____, Erlank, A.J. und Kable, E.J.D.: Sea floor basalt alteration: some chemical and Sr isotopic effects, Contrib. Mineral. Petrol., 44, 219, 1974.
- Hauptmann, Z.: High temperature oxidation range of non-stoichiometric and Curie point variation of cation deficient titanomagnetite $\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_{4+\delta}$, Geophys. Jour., 38, 29, 1974.
- Hayes, D.E. und Pitman, W.C.: Magnetic lineations in the North Pacific, Geol. Soc. Amer. Mem., 126, 291, 1970.
- _____ und Rabinowitz, P.D.: Mesozoic magnetic lineations and the magnetic quiet zone off Northwest Africa, Earth Planet. Sci. Lett., 28, 105, 1975.
- Heinrich, K.F.J.: The electron microprobe, John Wiley & Sons, 1966.

- Heirtzler, J.R. und Hayes, D.E.: Magnetic boundaries in the North Atlantic Ocean, *Science*, 157, 185, 1967.
- _____, Dickson, G.O., Herron, E.M., Pitman, W.C. und LePichon, X.: Marine magnetic anomalies, geomagnetic field reversals, and motions of the ocean floor and continents, *J. Geophys. Res.*, 73, 2119, 1968.
- Hekinian, R.: Chemical and mineralogical differences between abyssal hill basalts and ridge tholeiites in the Eastern Pacific Ocean, *Marine Geol.*, 11, 77, 1971.
- _____ und Aumento, F.: Rocks from the Gibbs fracture zone and the Minia seamount near 53°N in the Atlantic Ocean, *Marine Geol.*, 14, 47, 1973.
- _____ et al.: Hydrothermal deposits and associated basement rocks from the Galapagos spreading center, *Oceanologica Acta*, 1, 473, 1978.
- Helsley, C.E. und Steiner, M.B.: Paleomagnetism of the Lower Triassic Moenkopi formation, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 85, 457, 1974.
- Hess, H.H.: History of ocean basins, in *Petrologic Studies: A Volume to Honor A.F. Buddington*, edited by A.E.J. Engel, H.L. James, and B.F. Leonard, 599, Geological Society of America, New York, 1962.
- Hilde, T.W.C.: Mesozoic sea-floor spreading in the North Pacific, *D. Sc. Thesis, Univ. Tokyo*, 1973.
- _____, Isezuki, N., Wageman, J.M. und Sclater, J.G.: Mesozoic sea-floor spreading in the North Pacific

(abstr.), in The Geophysics of the Pacific Ocean Basin and Its Margin, Woollard Symposium, Univ. Hawaii, Honolulu, 1974.

Hill, R. und Roeder, P.: The crystallisation of spinel from basaltic fluid as a function of the oxygen fugacity, Jour. Geol., 82, 709, 1974.

Hoernes, S. und Friedrichsen, H.: Oxygen isotope investigation of rocks of Leg 37, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 37, Washington, 1977.

Hoffert, M., Perseil, A., Hekinian, R., Choukroune, P., Needham, H.D., Francheteau, J. und Le Pichon, X.: Hydrothermal deposits sampled by diving saucer in transform fault "A" near 37°N on the mid-atlantic ridge FAMOUS area, Oceanologica Acta, 1,1, 73, 1978.

Honnorez, J., Böhlke, J.K. und Honnorez-Guerstein, B.M.: Petrographical and geochemical study of the low-temperature submarine alteration of basalt from hole, 396B, Leg 46, Initial Reports of Deep Sea Drilling Project, Volume 46, Washington (in press) 1978.

Horowitz, A.: The distribution of Pb, Ag, Sn, Tl and Zn in sediments on active ocean ridges, Marine Geol., 9, 241, 1970.

Houtz, R. und Ewing, J.: Upper crustal structure as a function of plate age, J. Geophys. Res., 81, 2490, 1976.

Humphris, S.E.: The hydrothermal alteration of the oceanic basalts by seawater, Ph. D. Dissertation, Woods Hole Oceanog. Inst. an M.I.T., 248, 1976.

- Hyndman, R.D. und Rankin, D.S.: The Mid-Atlantic Ridge near 45°N, 18, heat flow measurements, Can. J. Earth Sci., 9, 664, 1972.
- Irvine, T.N.: Chromium spinel as a petrogenetic indicator. Part 2. Petrologic applications, Can. Earth Sci., 4, 71, 1967.
- Irving, E. und Parry, L.G.: The magnetism of some Permian rocks of New South Wales, Geophys. J., 7, 395, 1963.
- _____ : Paleomagnetism and Its Application to Geological and Geophysical Problems, John Wiley & Sons, New York, 1964.
- _____ : Paleomagnetism of some Carboniferous rocks from New South Wales and its relation to geological events, J. Geophys. Res., 71, 6025, 1966.
- _____ : The mid-atlantic ridge at 45°N XIV, Oxidation and magnetic properties; review and discussion, Can. J. Earth Sci., 7, 1528, 1970.
- _____, Park, J.K., Haggerty, S.E., Aumento, F. und Loncarevic, B.: Magnetism und opaque Mineralogy of basalts from the mid-atlantic ridge at 45°N, Nature, 228, 974, 1970.
- _____, Robertson, W.A. und Aumento, F.: The Mid-Atlantic Ridge near 45°N VI. Remanent magnetism, susceptibility and iron-content of dredge samples, Can. J. Earth Sci., 7, 226, 1970.
- Ishikawa, Y., Syono, Y. und Akomoto, S.: Neutron diffraction study of Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4 series, Ann. Prog. Rep.

Rock Magnetism Group Japan, 14, 1964.

Jensen, S.D. und Shive, P.N.: Cation distribution in sintered titanomagnetites, J. Geophys. Res., 78, 8474, 1973.

Johnson, H.P. und Merrill, R.T.: Magnetic and mineralogical changes associated with low-temperature oxidation of magnetite, J. Geophys. Res., 77, 334, 1972.

und Merrill, R.T.: Low-temperature oxidation of a titanomagnetite and the implications for paleomagnetism, J. Geophys. Res., 78, 4938, 1973.

: Opaque mineralogy of the igneous rock samples from hole 395A-DSDP Leg 45, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 45, Washington, 1978 im Druck.

und Hall, J.M.: A detailed rock magnetic and opaque mineralogy study of the basalts from the Nazca plate, Geophys. J. Roy. astr. Soc., in press, 1978.

und Melson, W.G.: Electron microprobe analyses of some titanomagnetite grains from hole 395A, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 45, Washington (in press) 1978.

: Seawater and the ocean crust: the hot and cold of it, Kerr, R.A. ed., Science, 200, 1138, 1978.

- Kalle, K.: Der Stoffhaushalt des Meeres, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1943.
- Katsura, T. und Kushiro, I.: Titanomagemite in igneous rocks, American Mineralogist, 46, 134, 1961.
- Kempe, D.R.C. und Schilling, J.G.: Discovery table mount basalt: petrology and geochemistry, Contrib. Mineral. Petrol., 44, 101, 1974.
- _____ : Normative mineralogy and differentiation patterns of some drilled and dredged oceanic basalts, Contrib. Mineral. Petrol., 50, 1975.
- King, E.R., Zietz, I. und Dempsey, W.J.: The significance of a group of aeromagnetic profiles off the western coast of North America, U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 424-D, D-299, 1961.
- Kirkpatrick, J.: In: Seawater and the ocean crust: the hot and cold of it, Kerr, R.A. ed., Science, 200, 1138, 1978.
- Kirst, P.W.: Petrology of metamorphic rocks from the equatorial Mid-Atlantic Ridge and fracture zones, Ph. D. Dissertation, U. of Miami, 439, 1976.
- Kullerud, G., Donnay, G. und Donnay J.D.H.: Omission solid solution in magnetite: Kenotetrahedral magnetite, Z. Kristallogr.; 128, 1, 1969.
- Langmuir, C.H., Bender, J.F., Bence, A.E. und Hanson, G.N.: Petrogenesis of basalts from the FAMOUS area: Mid-Atlantic Ridge, Earth Planet. Sci. Lett., 36, 133, 1977.

Larson, E.E. und Strangway, D.W.: Magnetization of the Spanish Peak dike swarm, Colorado and Shipwreck dike swarm, Colorado and Shipwreck Dike, New Mexico, J. Geophys. Res., 74, 1505, 1969.

Larson, R.L. und Chase, C.G.: Late Mesozoic evolution of the western Pacific Ocean, Geol. Soc. Amer. Bull., 83, 3627, 1972.

_____ und Pitman, W.C.: World-wide correlation of mesozoic magnetic anomalies and its implications, Geol. Soc. Am. Bull., 83, 3645, 1972.

_____ : An updated time scale of magnetic reversals for the Late Mesozoic (abstract), EOS Trans. AGU, 55, 236, 1974.

_____ und Hilde, T.W.C.: A revised time scale of magnetic reversals in the Early Cretaceous and Late Jurassic, J. Geophys. Res., 80, 2586, 1975.

Lawley, E.A. und Ade-Hall, J.M.: A detailed magnetic and opaque petrological study of a thick paleogene tholeiite lava flow from Northern Ireland, Earth Planet. Sci. Lett., 11, 113, 1971.

Le Pichon, X. und Heirtzler, J.R.: Magnetic anomalies in the Indian Ocean and ocean floor spreading, J. Geophys. Res., 73, 3661, 1968.

Lindley, H.W.: Mikrographie der Eisenerzminerale oberhessischer Basalte, N. Jb. Min. Geol. Paläont., 53 Beilagen Bd., 324, 1926.

Lindsley, D.H.: Delimitation of the hematite-ilmenite miscibility gap, Geol. Soc. Am. Bull., 84, 657, 1973.

Lister, C.R.B.: Heat flow west of the Juan de Fuca Ridge, J. Geophys. Res., 75, 2648, 1970.

_____ : On the thermal balance of a mid-ocean ridge, Geophys. J. Roy. astr. Soc., 26, 515, 1972.

_____ : On the penetration of water into hot rock, Geophys. J. Roy. astr. Soc., 39, 465, 1974.

Lowell, R.P.: Circulation in fractures, hot springs, and convective heat transport on mid-ocean ridge crest, Geophys. J. Roy. astr. Soc., 40, 351, 1975.

Malissa, H.: Elektronenstrahlmikroanalyse, Springer-Verlag, 1966.

Marshall, M. und Cox, A.: Effect of oxidation on the natural remanent magnetization of titanomagnetite in suboceanic basalt, Nature, 40, 28, 1971.

_____ und Cox, A.: Magnetic changes in pillow basalts due to sea floor weathering, J. Geophys. Res., 77, 6459, 1972.

Matthews, D.H.: Lavas from abyssal hill on the floor of the North Atlantic Ocean, Nature, 190, 158, 1961.

_____ : Altered basalts from Swallow Bank, an abyssal hill in the NE Atlantic, and from nearby seamount, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A268, 551, 1971.

Mazullo, L.J. und Bence, A.E.: Abyssal tholeiites from DSDP,

Leg 34: The Nazca Plate, J. Geophys. Res., 81, 4327, 1976.

McElhinny, M.W. und Burek, P.J.: Mesozoic paleomagnetic stratigraphy, Nature, 232, 98, 1971.

Melson, W.G. und van Andel, Tj. H.: Metamorphism in the North-Atlantic Ridge, 22⁰N Latitude, Marine Geol., 4, 165, 1966.

_____ : Basaltic glasses from Deep Sea Drilling Project: chemical characteristics, compositions of altered products and fission track "ages", EOS, Trans. Amer. Geophys. Union, 54, 1011, 1973.

Merrill, R.T.: Magnetic effects associated with chemical changes in igneous rocks, Geophys. Surv., 2, 277, 1975.

Miyashiro, A., Shido, F. und Ewing, M.: Diversity and origin of abyssal tholeiite from the Mid-Atlantic Ridge near 24⁰ and 30⁰ North, Latitude, Contrib. Mineral. Petrol., 23, 38, 1969.

_____, Shido, F. und Ewing, M.: Metamorphism in the Mid-Atlantic Ridge near 24 and 30⁰N, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Series A268, 589, 1971.

Moore, J.G.: Rate of palagonitization of submarine basalt adjacent to Hawaii, U.S. Geol. Survey Profess. Paper, 550-D, 163, 1966.

_____ und Calk, L.: Sulfide spherules in vesicles of dredged pillow basalts, Am. Mineralogist, 56, 476, 1971.

- Moore, J.G. und Fabbi, B.P.: An estimate of the juvenil sulfur content of basalts, Contrib. Mineral. Petrol., 33, 118, 1971.
- Moriya, T.: Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism, Phys. Rev., 120, 91, 1960.
- Mottl, M.J. und Holland, H.D.: Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater -I. Experimental results for major and minor components of seawater, Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 1103, 1978.
- Muehlenbachs, K.: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ studies of fresh and weathered submarine basalts, Abs. Trans. Amer. Geophys. Union, 51, 444, 1970.
-
- und Clayton, R.H.: Oxygen isotope studies of fresh and weathered submarine basalts, Can. J. Earth Sci., 9, 172, 1972.
- Murty, G.S.: Paleomagnetic studies in the Canadian Shield, Ph. D. Thesis Univ. Alberta Edmonton, 1969.
- Nagata, R.: Reverse thermo-remanent magnetism, Nature, 169, 704, 1951.
- Naldrett, A.J., Goodwin, A.M. und Fisher, T.L.: Sulfur in Leg 37 basalts, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 37, Washington, 1977.
- Neel, L.: Propriétés magnétiques des ferrites: ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, Ann. Phys., 3, 137, 1948.

- Nelson, J.B. und Riley, D.P.: An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals, in Proc. Phys. Soc. LXII, 160, 1945.
- Nicholls, G.D.: The mineralogy of rock magnetism, Adv. in Phys., 4, 191, 1955.
- Nishikawa, S.: Structure of some crystals of the spinel group, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc., 8, 199, 1915.
- O'Donovan, J.B. und O'Reilly, W.: The preparation, characterization and magnetic properties of synthetic analogues of some carriers of the paläomagnetic record, J. Geomagn. Geoelectr., 29, 331, 1977.
- _____ und O'Reilly, W.: Range of non-stoichiometry and characteristic properties of the products of laboratory maghemitization, Earth Planet. Sci. Lett., 34, 291, 1977.
- O'Reilly, W. und Bannerjee, S.K.: Cation distribution in titanomagnetites $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4 - x\text{Fe}_2\text{TiO}_4$, Phys. Lett., 17, 237, 1965.
- _____ und Bannerjee, S.K.: Oxidation of titanomagnetites and self-reversal, Nature, 221, 26, 1966.
- _____ : The mechanism of oxidation in titanomagnetites: a magnetic study, Min. Mag., 36, 29, 1967.
- _____ und Readman, P.W.: The preparation and unmixing of cation deficient titanomagnetites, Z. Geophys., 37, 321, 1971.

- Ozima, M. und Sakamoto, N.: Magnetic properties of synthesized titanomagnetite, J. Geophys. Res., 76, 7035, 1971.
- _____, Joshima, M. und Konoshita, H.: Magnetic Properties of submarine basalts and the implications on the structure of the oceanic crust, J. Geomagn. Geoelectr., 26, 335, 1974.
- _____ und Larson, E.E.: Low- and high-temperature oxidation of titanomagnetite in relation to irreversible changes in the magnetic properties of submarine basalts, J. Geophys. Res., 75, 1003, 1970.
- Parker, R.L. und Oldenburg, D.W.: A thermal model of oceanic ridges, Nature, 242, 137, 1973.
- Paster, T.P.: Petrologic variations within submarine basalt pillows of the South Pacific Antarctic Ocean, Ph. D. Dissertation Florida State University, Tallahassee, 108, 1968.
- Pauling, L. und Hendricks, S.B.: The crystal structures of hematite and corundum, J. Am. Chem. Soc., 47, 781, 1925.
- _____ : The crystal structure of pseudobrookite, Z. Kristallogr., 73, 97, 1930.
- Petersen, N.: Untersuchungen magnetischer Eigenschaften von Titanomagnetiten in Basalten des Rauhen Kulm (Oberpfalz) in Verbindung mit elektronenmikroskopischer Beobachtung, Z. Geophys., 28, 79, 1962.

- Petersen, N.: Beobachtung einiger mineralogischer und magnetischer Eigenschaften dreier Basaltproben nach unterschiedlicher thermischer Behandlung, Dissertation, Univ. München, 1965.
- _____ : Beobachtungen einiger mineralogischer und magnetischer Eigenschaften dreier Basaltproben nach unterschiedlicher thermischer Behandlung, J. Geomagn. Geoelectr., 18, 463, 1966.
- _____ : Calculation of diffusion coefficient and activation energy of titanium in titanomagnetite, Phys. Earth Planet. Interiors, 2, 175, 1970.
- _____ : Notes on the variation of magnetization within basalt lava flows and dikes, Pageoph, 114, 177, 1976.
- Piper, D.Z.: Origin of metalliferous sediments from the East Pacific Rise, Earth Planet. Sci. Lett., 19, 75, 1973.
- Pitman, W.C., Herron, E.M. und Heirtzler, J.R.: Magnetic Anomalies in the Pacific and sea-floor spreading, J. Geophys. Res., 73, 2069, 1968.
- Pouillard, E.: Sur le comportement d'alumine et de l'oxyde de titane vis-a-vis des oxydes de fer, Ann. de. Chim., série 12, 5, 164, 1950.
- Prévot, M., Remond, G. und Caye, R.: Étude de la transformation d'une titanomagnétite en titanomagnhémitte dans une roche volcanique, Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 91, 65, 1968.

- Prévot, M. und Mergoill, J.: Titanomagnetites precoces post-
eruptives dans basalt alcaline, Extrait de
Travaux Annuels du Department de Geologie et
Mineralogie et du Laboratoire associé de Géo-
chronologie (LA10) UER Sciences Exactes et Na-
turelles, Clermont-Ferrand 1972.
- _____ und Lecaille, A.: Sur le caractère épisodique du
fonctionnement des zones d'accrétation: Critique
des arguments géomagnétiques, Bull. Soc. Géol.
France, 18, 903, 1976.
- Prinz, M., Keil, K., Green, J.A., Reid, A.M., Bonatti, E. und
Honnorez, J.: Ultramafic and mafic dredge samples from the
equatorial Mid-Atlantic ridge and fracture
zones, J. Geophys. Res., 81, 1976.
- Ramdohr, P.: Beobachtungen an Magnetit, Ilmenit, Eisenglanz
und Überlegungen über das System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$,
Neues Jb. Min. Beil. Bd., 54, 320, 1926.
- _____ : Die Beziehungen von Fe-Ti-Erzen aus magmati-
schen Gesteinen, Bulletin de la Comission
Géologique de Finlande Nr. 173, Helsinki, 1956.
- _____ : Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, Aka-
demie-Verlag, 1975.
- Readman, P.W. und O'Reilly, W.: The synthesis and inversion of
nonstoichiometric titanomagnetites, Phys.
Earth Planet. Interiors, 4, 1970.
- _____ : Oxidation process in titanomagnetites, Z. Geo-
phys., 37, 329, 1971.

- Readman, P.W. und O'Reilly, W.: Magnetic properties of oxidized (cation deficient) titanomagnetites (Fe, Ti, $\square$)₃O₄, J. Geomagn. Geoelectr., 24, 69, 1972.
- Ribando, R.J., Torrance, K.E. und Tucotte, D.L.: Numerical models for hydrothermal circulation in the oceanic crust, J. Geophys. Res., 81, 3007, 1976.
- Richards, J.C.W., O'Donovan, J.B., Hauptmann, Z., O'Reilly, W. und Creer, K.M.: A magnetic study of the titanomagnetite substituted by magnesium and aluminium, Earth Planet. Interiors, 7, 437, 1973.
- Ridley, W.I., Rhodes, J.M., Reid, A.M., Jakes, P., Shih, C. und Bass, M.N.: Basalts from Leg 6 of the Deep Sea Drilling Project, J. Petrol., 15, 140, 1974.
- Sakamoto, N., Ince, P.I. und O'Reilly, W.: The effect of wet-grinding in the oxidation of titanomagnetites, Geophys. J. Roy. Astro. Soc., 15, 509, 1968.
- _____ und Ozima, M.: Magnetic properties of synthesized titanomagemite, EOS, 50, 133, 1969.
- Salisbury, M.H. und Christensen, N.I.: Progressive weathering of submarine basalt with age: further evidence of seafloor spreading, Geology, 63, 1973.
- Sato, M. und Wright, T.L.: Oxygen fugacities directly measured in magnetic gases, Science, 153, 1103, 1966.
- Sayles, F.L. und Bischoff, J.L.: Ferromanganon sediments in the equatorial East Pacific, Earth Planet. Sci. Lett., 19, 330, 1973.

- Schmahl, N.G., Frisch, B. und Hargarter, E.: Zur Kenntnis der Phasenverhältnisse im System Fe-Ti-O bei 1000°C, Z. anorg. allg. Chem., 305, 40, 1960.
- Schneiderhöhn, H.: Entmischungerscheinungen innerhalb von Erzmischkristallen und ihre Bedeutung für Lagerstättenkunde und Aufbereitung, Metall und Erz, 19, 501, 1922.
- Schreiber, E. und Fox, P.J.: Compressional wave velocities and mineralogy of fresh basalts from the FAMOUS area and the Oceanographer Fracture Zone and the texture of Layer 2A of the oceanic crust, J. Geophys. Res., 81, 4071, 1976.
- Schult, A.: The effect of pressure on the Curie-temperature of magnetite and some other ferrites, Z. Geophys. Bd., 34, 505, 1968.
- _____ : Die Selbstumkehr der remanenten Magnetisierung beobachtet in einigen tertiären Alkali-Basalten, Habilitationsschrift, Univ. München, 1975.
- _____ : Self-reversal above room temperature due to N-type magnetization in basalt, J. Geophys., 42, 81, 1976.
- _____ : Die Selbstumkehr der remanenten Magnetisierung beobachtet in einigen tertiären Alkali-Basalten, Habilitationsschrift, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1978.
- Sclater, J.G. und Francheteau, J.: The implications of terrestrial heat flow observations on current tectonic and geochemical models of the crust and upper mantle

of the earth, Geophys. J. Roy. astr. Soc., 20, 509, 1970.

Sclater, J.G. und Klitgord, K.D.: A detailed heat flow, topographic, and magnetic survey across the Galapagos-Spreading Center at 86°W, J. Geophys. Res., 78, 6951, 1973.

_____, Von Herzen, R.P., Williams, D.L., Anderson, R.N. und Klitgord, K.D.: The flow on the flanks of the Galapagos Spreading Center, Geophys. J. Roy. astr. Soc., 38, 609, 1974.

Scott, M.R., Scott, R.B., Rona, R.A., Butler, L.W. und Nalwalk, A.J.: Rapidly accumulating manganese deposit from the medium valley of the Mid-Atlantic Ridge, J. Geophys. Res., 1, 355, 1974.

Scott, R.B. und Hajash, A.: Initial submarine alteration of basaltic pillow lavas: a microprobe study, Amer. J. Sci., 276, 480, 1976.

Seyfried, W.E., Bischoff, J.L. und Dickson, F.W.: Basalt-seawater interactions from 25 to 300°C and from 1 to 500bar: an experimental study (abstract), EOS. Trans. Am. Geophys. Union, 56, 1073, 1975.

_____ und Bischoff, J.L.: Hydrothermal transport of heavy metals by seawater: the role of seawater/basalt ratio, Earth Planet. Sci. Lett., 34, 71, 1977.

_____ und Mottl, M.J.: Origin of submarine metal-rich hydrothermal solutions: experimental basalt-seawater interaction in a seawater-dominated

system at 300°C, 500bar, Proc. of the Second
Int. Symp. on Water-Rock Interaction, I.A.G.C.,
Strasbourg, France, 173-IV, 1977.

Shido, F., Miyashiro, A. und Ewing, M.: Crystallization of
abyssal tholeiites, Contrib. Mineral. Petrol.,
31, 251, 1971.

: Compositional variation in pillow lavas from
the Mid-Atlantic Ridge, Marine Geol., 16, 177,
1974.

Shirane, G., Cox, D.E. und Ruby, S.L.: Mössbauer study of isomer
shift, quadruple interaction, and hyperfine
field in several oxides containing Fe⁵⁷, Phys.
Rev., 125, 1158, 1962.

Sigurdsson, H. und Schilling, G.: Spinel in Mid-Atlantic Ridge
basalts: chemistry and occurrence, Earth Planet.
Sci. Lett., 29.7.1976.

Smith, J.V.: X-ray emission microanalysis of rock-forming
minerals I experimental techniques, Jour. Geol.,
73, 830, 1965.

: X-ray emission microanalysis of rock-forming
minerals II olivines, Jour. Geol., 74, 1,
1966.

Smith, P.J.: Electron probe microanalysis of optically
homogeneous titanomagnetites and ferran ilme-
nites in basalts of paleomagnetic significance,
J. Geophys. Res., 72, 5087, 1967.

Soffel, H. und Petersen, N.: Ionic etching of titanomagnetite grains in basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 11, 312, 1971.

Spooner, E.T.C. und Fyfe, W.S.: Subsea floor metamorphism, heat and mass transfer, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 42, 287, 1973.

: The strontium isotopic composition of seawater, and seawater-oceanic crust interaction, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 31, 167, 1976.

, Beckinsale, R.D., England, P.C. und Senior, A.: Hydration, O^{18} enrichment, and oxidation during ocean floor hydrothermal metamorphism of ophiolitic metabasic rocks from E. Liguria, Italy, *Geoch. et Cosmochim. Acta*, 41, 857, 1977a.

, Chapman, H.J. und Smewing, J.D.: Strontium isotopic contamination and oxidation during ocean floor hydrothermal metamorphism of the ophiolitic rocks of the Troodos Massif, Cyprus, *Geoch. et Cosmochim. Acta*, 41, 873, 1977b.

Steiner, M.: Magnetic polarity during the Middle Jurassic as recorded in the Summerville and Curtis Formation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 38, 331, 1978.

Stephenson, A.: The temperature dependent cation distribution in titanomagnetites, *Geophys. J. Roy. astr. Soc.*, 18, 199, 1969.

Talwani, M., Windisch, C.C. und Langseth, M.G.: Reykjanes Ridge crest: a detailed geophysical study, *J. Geophys. Res.*, 76, 473, 1971.

- Taylor, R.W.: Liquidus temperatures in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, J. Am. Ceram. Soc., 46, 276, 1963.
- _____ : Phase equilibria in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ at 1300°C , Am. Min., 49, 1016, 1964.
- Theisen, R.: Quantitative electron microprobe analysis, Springer-Verlag, 1965.
- Thomasson, J. und Kristmannsdottir, H.: High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjanes, Iceland, Contrib. Mineral. Petrol., 36, 123, 1972.
- Thompson, G.: A geochemical study of the low temperature interaction of seawater and oceanic igneous rocks, EOS, Trans. Amer. Geophys. Union, 54, 1015, 1973.
- Uyeda, S.: Thermo-remanent magnetism as a medium of paleomagnetism, with special reference to reverse thermo-remanent magnetism, Jap. J. Geophys., 2, 1, 1958.
- Verhoogen, J.: Oxidation of iron-titanium oxides in igneous rocks, J. Geol., 70, 168, 1962.
- Vincent, E.A. und Phillips, R.: Iron-titanium oxide minerals in layered gabbros of the skaergaard Intrusion, East Greenland, Part 1. Chemistry and ore microscopy, Geochim. Cosmochim. Acta, 6, 13, 1954.
- _____, Wright, J.B., Chevallier, R. und Mathieu, S.: Heating experiments on some natural titanium-ferrous magnetites, Miner. Mag., 31, 624, 1957.

- Vine, F.J. und Matthews, D.H.: Magnetic anomalies over oceanic ridges, *Nature*, 199, 947, 1963.
- Vogt, P.R., Anderson, C.N., Bracey, P.R. und Schneider, E.D.: North Atlantic magnetic smooth zone, *J. Geophys. Res.*, 75, 3955, 1970.
- _____, Johnson, G.L., Holcombe, T.L., Gilg, J.G. und Avery, O.E.: Episodes of sea-floor spreading recorded by the North Atlantic basement, *Tectonophysics*, 12, 211, 1971.
- Watkins, N.D. und Haggerty, S.E.: Primary oxidation variation and petrogenesis in a single lava, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 15, 251, 1967.
- Webster, A.H. und Bright, N.F.H.: The iron-titanium-oxygen system at 1200°C and oxygen partial pressures between 1 atm and 2×10^{-14} atm, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 110, 1961.
- Wegener, A.: Die Entstehung der Kontinente, *Petermanns Mitteilungen*, 58, 186, 1912.
- Williams, D.L., von Herzen, R.P., Sclater, J.G. und Anderson, R.N.: The Galapagos Spreading Center: lithospheric cooling and hydrothermal circulation, *Geophys. J. Roy. astr. Soc.*, 38, 587, 1974.
- Wolery, T.J. und Sleep, N.H.: Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges, *J. Geol.*, 84, 249, 1976.

Wright, J.D. und Lovering, J.F.: Electron-probe microanalyses of the optically homogeneous titanomagnetites and ferrian ilmenites in basalts of paleomagnetic significance, Min. Mag., 35, 604, 1965.

Wright, T.L. und Weiblen, P.W.: Mineral composition and paragenesis in tholeiitic basalts from Makaopuhi Lava Lake, Hawaii, Geol. Soc. Am. Abstr., 115, 242, 1967.

Nachtrag:

Akimoto, S., Nagata, T. und Katsura, T.: The Fe_2TiO_5 - FeTi_2O_5 solid solution series, Nature, 179, 37, 1957b.

Chevallier, R. und Mathieu, S.: Susceptibilité magnétique spécifique de pyroxènes monocliniques, Bull. Soc. Chim. France, 726, 1958.

Drake, C.L. und Nafe, J.E.: Geophysics of the North Atlantic region, in Symposium on Continental Emphasizing the History of the South Atlantic Area, Montevideo, Uruguay, 1970.

Garrels, R.M. und Christ, Ch.L.: Solutions, Minerals and Equilibria, Harpers Bros., New York, 1965.

Honnorez, J.: La Palagonitization: L'alteration sous-marine du verre volcanique basique de Palagonia(Sicile), Publ. Vulkaninstitut Immanuel Friedländer, 9, Birkhäuserverlag, 1972.

Petersen, N., Bleil, U. und Eisenach, P.: Rock and paleomagnetism of Leg 42A, hole 373A basalts, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 42, Washington, 881, 1978.

Sasajama, S.: μ - titanomagnetites in nature and the role they

play in rock magnetism, J. Geomag. Geoelectr.,
12, 190, 1961.

Taylor, P.T., Zietz, I. und Dennis, L.S.: Geologic implications
of aeromagnetic data for the eastern continental
margin of the United States, Geophysics, 33,
755, 1968.

Verwey, E.W. und Heilmann, E.L.: Physical properties and cation
arrangement of oxides with spinel structures. I.
Cation arrangement in spinels, J. Chem. Phys.,
15, 174, 1947.

Lebenslauf

Name: Eisenach, Peter
Geburtstag: 20.2.1946
Geburtsort: München
Familienstand: verheiratet, ein Kind
Eltern: Heinrich Eisenach, verstorben
Martha Eisenach, geb. Weindler, Kinderfach-
ärztin
Schulen: 1952 - 56 Grundschule Obermenzing
1956 - 66 Humanistisches Gymnasium, München
1966 Abitur
Studium: 1966/67 - 69 Physik, Ludwig-Maximilians-Uni-
versität, München
1969 - 74 Geologie, Ludwig-Maximilians-
Universität, München
1974 Diplom in Geologie
Seit 1974 wissenschaftlicher Mitarbeiter im
Deep Sea Drilling Project unter Prof. Dr. D.D.
Klemm

